Über Chinondiimin.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eugen Arthur Mayer

aus Frankfurt a. M.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse 1

1904.

Über Chinondiimin.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eugen Arthur Mayer

aus Frankfurt a. M.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse 1

1904.

Meinen Eltern in Liebe und Verehrung
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

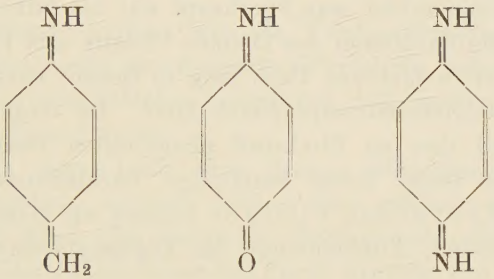
https://archive.org/details/IA41552301_0011

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, auch an dieser Stelle aufs herzlichste zu danken für seine in Rat und Tat stets bereitwillige Förderung meiner Studien.

Die Arbeit wurde ausgeführt im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München, dessen Leiter, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer, ich gleichfalls herzlichst für das mir entgegengebrachte Interesse danke.

Einleitung.

Die Chinonimine sind als Muttersubstanzen einer grofsen Reihe aromatischer Körper anzusehen, zu welchen mehrere Klassen wichtiger Farbstoffe gehören. Diese Verbindungen lassen sich auf drei Grundtypen zurückführen: Methylenchinonimin, Chinonmonimin und Chinondiimin.



Die drei genannten Verbindungen besafsen in monomolekularer Form bisher nur eine theoretische Existenz. Das Methylenchinonimin wurde schon seit langer Zeit als hypothetische Stammsubstanz der wichtigen Triphenylmethanfarbstoffe angesehen, ohne dafs man für diese Annahme hinreichende Beweise experimenteller Art erbringen konnte. Erst in der letzten Zeit gelang es A. v. Baeyer und V. Villiger[1]) als Farbbasen dieser Reihe wirklich Phenylderivate des Methylenchinonimins in reiner Form zu erhalten und diese schon Jahrzehnte währende Konstitutionsfrage endgiltig zu lösen.

R. Nietzki war der erste, der den Farbbasen der Triphenylmethanreihe die Konstitution substituierter Chinonimine zuschrieb derart, dafs er auf dieselben die Fittig'sche Chinonformel übertrug. Der Konstitutionsstreit zwischen den Formulierungen A. Rosenstiehls, E. und O. Fischers[2]) und R. Nietzkis[3]) konnte nur

1) Ber. 35, 1189, 3013; Ber. 36, 2774; Ber. 37, 597, 2848.

2) Ann. 194, 242.

3) Nietzki, Organische Farbstoffe.

durch wirkliche Herstellung der früher theoretisch in verschiedenster Weise angenommenen Farbbasen der Reihe in unzweideutiger Weise gelöst werden. Darin besteht nun die grofse Bedeutung der letzten Arbeiten A. v. Baeyers und V. Villigers, dafs sie direkte experimentelle Beweise für die chinoïde Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe erbrachten, für welche sie auch zugleich eine lange entbehrte rationelle Nomenklatur schufen [1]).

Unsere Kenntnis von freien Farbbasen dieser Reihe beschränkte sich bisher auf die von Homolka entdeckte Lösung der unbeständigen Farbbase des Fuchsins, sowie auf die Lösung der Viridinbase in indifferenten Solventien, welche bereits Meldola in Händen hatte [2]); v. Baeyer und Villiger zeigten, dafs die Farbbasen Fuchsonimin, sowie dessen einmal und zweimal amidierte Derivate auch in indifferenten Lösungsmitteln mehr oder weniger unbeständig sind: Fuchsonimin erhält man überhaupt nur als farbloses Polymeres; dagegen sind die Farbbasen des Döbner-Violetts und Fuchsins, erstere kurze Zeit, letztere mehrere Tage lang in Benzol nachweisbar, gehen aber bald in Polymerisationsprodukte über. Im Gegensatz zu diesen drei Basen sind ihre an Stickstoff phenylierten Derivate sowohl in Lösung wie in fester Form beständige Verbindungen. Durch die Arbeiten von Baeyer und Villiger kennen wir hiemit jetzt folgende chinoïde Farbbasen, Abkömmlinge des Diphenylmethylenchinonimins:

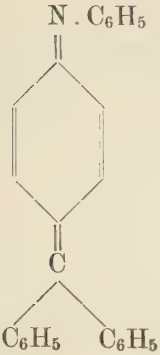
Fuchsonimin (nur als Polymeres).

Aminofuchsonimin. Base des Döbner-Violetts, in Lösung nur kurze Zeit beständig.

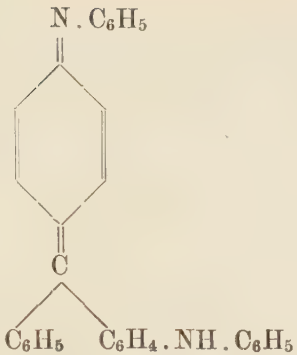
Diaminofuchsonimin. p-Fuchsinbase. In indifferenten Lösungen existierend.

1) Die Bezeichnungsweise von v. Baeyer und Villiger liefs sich — wie dies im folgenden geschehen soll — sehr zweckmäfsig auch für die Nomenklatur der einfachsten Chinonimine und -Imoniumsalze anwenden.

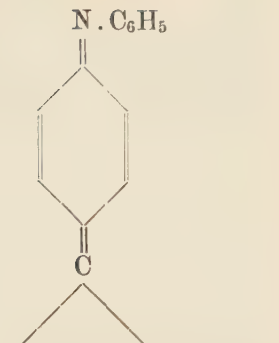
2) Journ. Chem. Soc. 41, 187.



Fuchsonphenylimin.
Beständig.



Base des Viridins.
Beständig.



Farbbase des Anilinblaus.
Beständig.

Von ähnlichem Aufbau wie die Triphenylmethanfarbstoffe als Methylenchinonimine sind nun diejenigen Farbstoffe, welche R. Nietzki als eigentliche Chinonimidfarben bezeichnet, Abkömmlinge des Chinonmonimins und Chinondiimins.

Hier ist in erster Linie eine Gruppe theoretisch interessanter Farbstoffe zu nennen, welchen jedoch eine gröfsere technische Bedeutung versagt blieb, die Indamine, Indophenole und Indoaniline, welche seit den 70er Jahren besonders durch Arbeiten von R. Nietzki[1]), O. N. Witt[2]), und R. Möhlau[3]) dargestellt und theoretisch erforscht wurden. Dieselben entstehen durch gemeinsame Oxydation von p-Diaminen oder p-Aminophenolen mit Monaminen oder Phenolen mit unbesetzter Parastellung. O. Witt zeigte, dafs man statt der Diamine oder Aminophenole auch Verbindungen, wie die p-Nitrosoamine oder Chinonchlorimine, welche durch Reduktion in erstere übergehen, für die Reaktion verwenden kann. Die entstandenen, gegen Säuren oder Alkalien meist sehr unbeständigen Farbstoffe leiten sich von phenylierten Chinondiiminen und Moniminen ab durch Eintritt von Amino- oder Hydroxylgruppen in Parastellung zum Iminostickstoff. Bei der Bildung der Farbstoffe durch Oxydation nimmt man ein intermediäres Auftreten von Chinondiimin bei den Indaminen von Chinonmonimin bei den Indophenolen und Indoanilinen an; gelegentlich der Besprechung der Reaktionen, bei welchen früher die Entstehung der

1) Ber. 16, 464; Ber. 28, R. 470.
2) Ber. 12, 931; Journ. of the Chem. Ind. 1882.
3) Ber. 16, 2845; Ber. 18, 2916.

Chinonimine vorübergehend beobachtet wurde, kommen wir hierauf nochmals zurück. Von den Formeln der drei einfachsten Repräsentanten dieser Farbstoffklassen

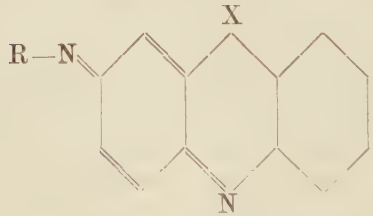
Indamin (Phenylenblau)

Indoanilin

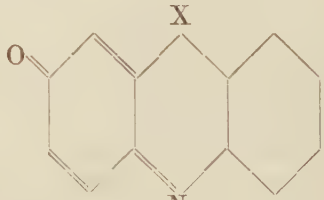
Indophenol (Chinonphenolimin)

leiten sich nur wenige als blaue oder grüne Farbstoffe bekannt gewordene Derivate ab. Das Phenolblau ist beispielsweise ein dimethyliertes Indoalinin, der unter dem Namen „Binschedlers Grün" bekannte Farbstoff[1]) ein Tetramethylderivat des Phenylenblaus. Ein Indamin ist auch das Toluylenblau.

Zu brauchbaren, beständigen Farbstoffen werden die Indamine, und Indophenole erst, wenn durch ein zweiwertiges Atom oder Radikal deren Benzolring mit dem chinoïden System unter Bildung eines neuen heterocyklischen Sechsringes verknüpft wird. Für die zahlreichen, so entstehenden Farbkörper lassen sich demnach zwei allgemeine, typische Formulierungen aufstellen:



I.



II.

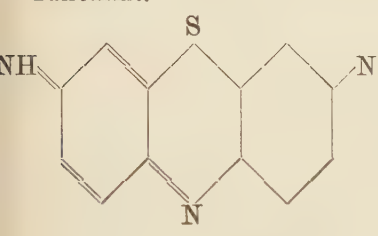
1) Ber. 13, 207; Ber. 16, 865.

X bedeutet in denselben den statt zweier Wasserstoffatome eintretenden, ringbildenden Rest.

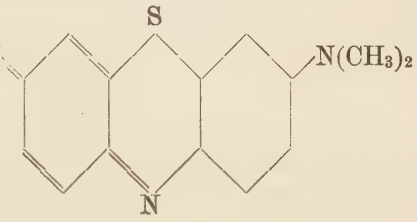
Von der zuerst angeführten allgemeinen Formel leiten sich drei Klassen von Farbkörpern ab, die Thiazine, Oxazine und Azine:

Thiazine: X—S
Oxazine: X—O
Azine: X—NH

Zur Reihe der Thiazine gehört der wichtigste Chinonimidfarbstoff, das Methylenblau, ein Tetramethylderivat des sog. Lauth'schen Violetts, welchem wiederum die Konstitution eines Monoaminothiazins zukommt.



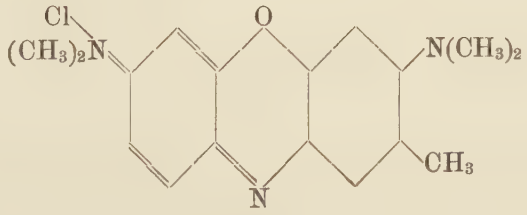
Lauth'sches Violett.



Methylenblau.

Man erhält diese beiden Substanzen bekanntlich, wenn man p-Phenylendiamin bzw. p-Aminodimethylanilin in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung oxydiert.

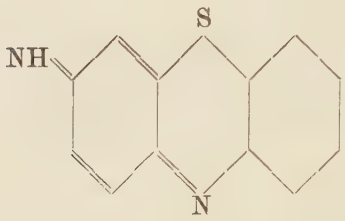
Von den Thiazinen unterscheiden sich die Oxazine dadurch, dafs an Stelle des Schwefels ein Sauerstoffatom tritt. So entspricht dem Methylenblau z. B. das Capriblau:



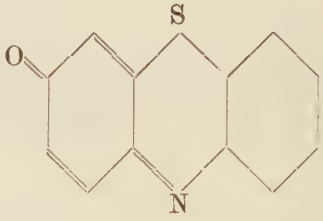
Wird endlich in der ersten der aufgestellten allgemeinen Formeln X durch die Gruppe —NH vertreten, so erhalten wir das Schema der Azine. Es gehören zu dieser grofsen Farbstoffklasse unter anderem die Eurhodine, das Toluylenrot, die zahlreichen Saffranine; auch das Mauveïn und die Induline werden hierzu gerechnet.

Die soeben kurz charakterisierten Farbstoffe lassen sich alle vom Chinondiimin ableiten. Man kennt auch eine weniger grofse Zahl

von solchen, welche zum Chinonmonimin in gleicher Beziehung stehen, die Thiazone und Oxazone. Ersetzt man in dem zweiten der oben aufgestellten Typen X durch S, so gelangt man zur Formel des Thiazons, welches man sich aus dem Thiazin durch Ersatz der Iminogruppe gegen Sauerstoff entstanden denken kann.

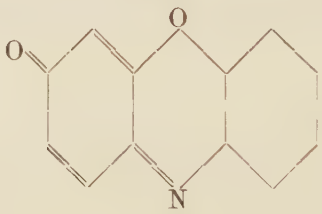


Thiazin.

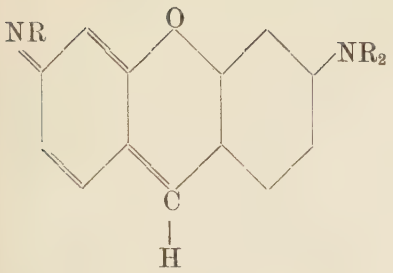


Thiazon.

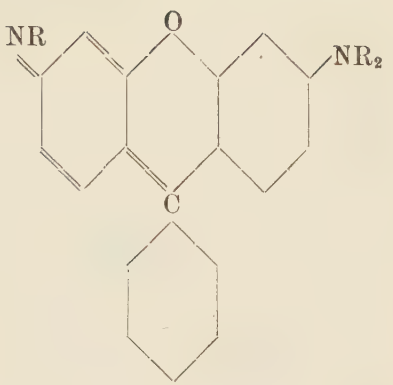
Ganz ebenso entspricht dem Lauth'schen Violett das Thionolin, auch hinsichtlich seiner Entstehungsweise aus p-Aminophenol durch Oxydation bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Sauerstoff an Stelle des Schwefels der Thiazone enthalten die den Oxazinen völlig analogen Oxazone. Die hierher gehörigen Farbstoffe sind Hydroxyl- oder Aminoderivate des für sich unbekannten Oxazons.



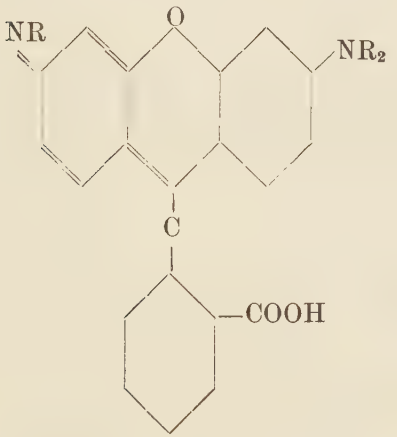
Bei den Aminoderivaten ist es indes zweifelhaft, ob wirklich substituierte Oxazone oder die isomeren hydroxylierten Oxazine vorliegen. Es ist bemerkenswert für den Zusammenhang der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, der Derivate des Methylenchinonimins, mit den eben skizzierten Abkömmlingen des Chinondiimins und Chinonmonimins, dafs auch unter den ersteren durch Vermittlung von Sauerstoff Kombinationen dreier Ringsysteme mit einem heterocyklischen Sechsring wie bei den Oxazinen und Oxazonen vorkommen, so beim Pyronin, Rosamin und den Rhodaminen.



Pyronin.



Rosamin.



Rhodamin (Grundform).

Der eine Iminostickstoff des Oxazins kann durch die Methingruppe vertreten sein; dann erhalten wir ein Methylenchinonimin, das Pyronin. Rosamin und Rhodamin entstehen aus letzterem, wenn der Methinwasserstoff durch Phenyl, bzw. Carboxyphenyl ersetzt wird.

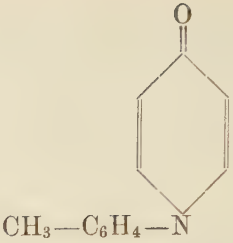
Die den Indaminen und Indophenolen zugrunde liegenden Chinonphenylimine sind gleichfalls untersucht worden. Wir verdanken ihre Kenntnis vornehmlich Arbeiten von E. v. Bandrowski[1]), sowie von Caro[2]). Von Chinonmonimin leitet sich nur eine Reihe von Derivaten ab, welche Aryl am Stickstoff enthalten.

---

1) Wien. Monatsh. 9, S. 134, 417. Sitzungsber. d. Wiener Akademie 1886, S. 213; 1887, S. 523.

2) Sitzungsber. d. Naturforschervers. 1896.

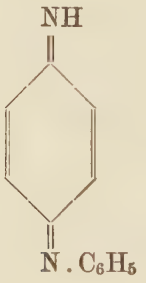
Chinonphenylimin.

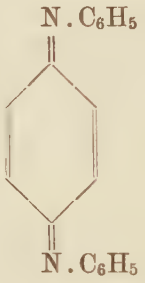


Chinontolylimin.

Diese beiden Verbindungen entstehen durch Oxydation von p-Phenylaminophenol (analog p-Tolylaminophenol) in benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd. Es sind lebhaft rot gefärbte, beständige Substanzen, welche entsprechend ihrer Konstitution mit Säuren erwärmt, Chinon entwickeln.

Chinondiimin kann Phenyl an einem wie an beiden Stickstoffatomen tragen. Man gelangt so zu Phenylchinondiimin und Diphenylchinondiimin oder Chinondianil.



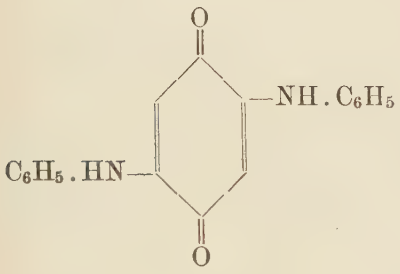


C. Heucke[1]) oxydierte p-Aminodiphenylamin in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd; er erhielt eine Substanz von der prozentischen Zusammensetzung des Phenylchinondiimins, die gereinigt in bräunlichen Kristallen erhalten wurde und die Heucke bereits auf Grund ihrer physikalischen Konstanten (z. B. Schmelzpunkt 208°) als ein polymeres Imin ansprach. Dieser Auffassung schlofs sich H. Caro an, als es ihm gelang, bei der Oxydation von Anilin in wässriger Lösung mit Permanganat im ätherischen Auszug ein gelbes, krystallisiertes Produkt, empfindlich gegen Säuren, leicht reduzierbar zu p-Aminodiphenylamin darzustellen; er erkannte in ihm monomolekulares Phenylchinondiimin. Das Chinondianil endlich stellte

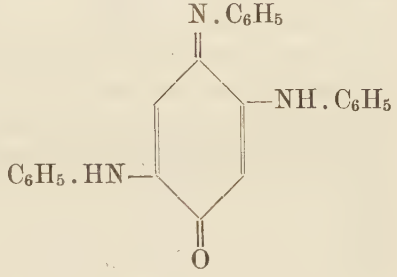
1) Ann. 255, S. 188.

E. v. Bandrowski nach verschiedenen Methoden her, von denen die Oxydation von symmetrischem Diphenylparaphenylendiamin mit Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd am besten zum Ziele führte: Er beschreibt es als einen beständigen, dunkelroten Körper vom Schmelzpunkt 176—180°, der bei der Reduktion wieder in Diphenylparaphenylendiamin übergeht.

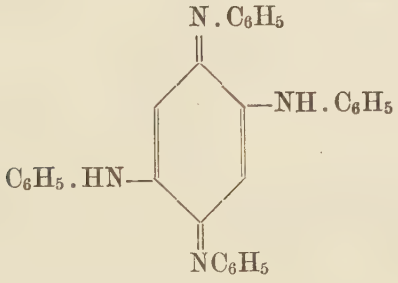
Zur Reihe der phenylierten Imine gehören auch deren kernsubstituierte Anilidoderivate. Wie Chinon mit Anilin die bekannten Anilidochinone liefert, z. B. schon beim einfachen Erwärmen des Gemisches in alkoholischer Lösung, so entstehen mit gleicher Leichtigkeit die analogen Derivate der phenylierten Imine, die sog. Anilidochinonanile



Dianilidochinon.



Dianilidochinonanil.



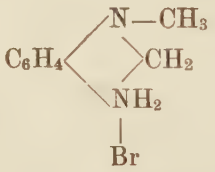
Dianilidochinondianil.

Das Monoanilderivat bildet sich beim Erwärmen von Phenylchinonmonimin mit Anilin. Es bildet braunrote Nadeln vom Schmelzpunkt 202°. Das Dianilidochinondianil[1]), bekannt unter dem Namen Azophenin ist eine granatrote Substanz vom Schmelzpunkt 241°. Die beiden letztgenannten Verbindungen erlangten eine besondere Bedeutung als Zwischenstufen bei der Herstellung der Induline[2]).

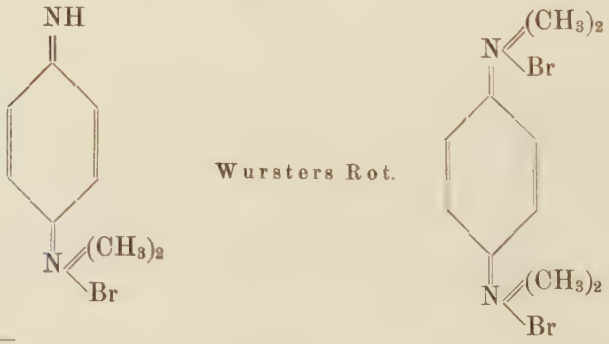
---

1) Ber. 18, 787.
2) Ber. 25, 27, 31; Ann. 262, 247.

Den Muttersubstanzen noch näher wie die arylierten Chinonimine stehen der Einfachheit der Zusammensetzung nach die alphylierten Derivate. Die in Frage kommenden Verbindungen boten jedoch der Untersuchung durch ihre Unbeständigkeit grofse Schwierigkeiten und sind bis jetzt weit unvollkommener bekannt wie die eben abgehandelten Phenylimine. C. Wurster[1]) studierte die Oxydation alkylierter Phenylendiamine in saurer Lösung und zwar beim as. Dimethylphenylendiamin, ferner bei dessen Tri- und Tetramethylderivat. Er erhielt aus dem Dimethylderivat bei vorsichtiger Oxydation mit Brom zunächst eine dunkelrote Färbung, dann einen grünen, kristallinischen Niederschlag. Die erhaltene Substanz von der empirischen Formel $C_8H_{11}N_2Br$ hatte den Charakter eines Salzes, jedoch fand Wurster beim Versuche, durch Alkali die zugrunde liegende Base zu erhalten, stets das ursprüngliche Phenylendiamin wieder. Erscheinungen gleicher Art beobachtete er bei der Oxydation von Trimethyl- und Tetramethylphenylendiamin. Er erhielt im letzteren Falle die Oxydationsprodukte mittels Ferricyankali in Form relativ beständiger Ferrocyanverbindungen. Nach Wursters Anschauung trug folgende Formel der Entstehungsweise und dem Verhalten der von ihm dargestellten Verbindungen Rechnung:

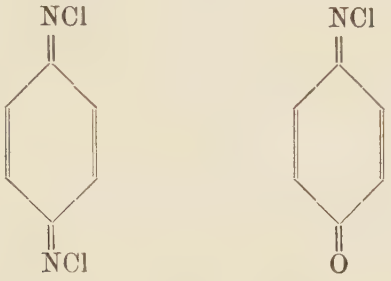


Später fafste A. Bernthsen[2]) dieselben auf als Imoniumverbindungen von folgender Konstitution:



1) Ber. 12, S. 526, 1803, 2072 (1879).
2) Ann. 230, S. 73.

Die einfachste Zusammensetzung unter den bisher bekannten Chinoniminderivaten zeigen die Chinonchlorimine, eigenartige Abkömmlinge des Chlorstickstoffs, welche seit den siebziger Jahren in gröfserer Zahl erforscht wurden. Die beiden Grundtypen sind Chinondichlordiimin und Chinonchlorimin.

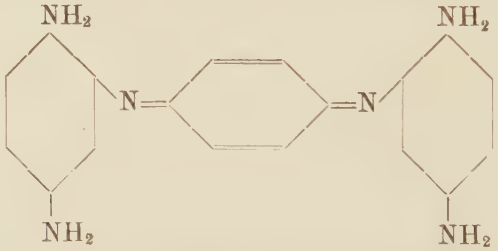


Sie wurden besonders durch Arbeiten von A. Krause[1]), R. Schmitt und P. Bennewitz[2]), R. Hirsch[3]), M. Andresen[4]) und R. Möhlau[5]) durch Einwirkung von Chlorkalk auf die Chlorhydrate von p-Diaminen und p-Aminophenolen erhalten. Wir kennen eine ganze Reihe solcher Chlorimine, welche sich von den obigen Formeln als Homologe oder durch Halogen im Kern substituierte Verbindungen ableiten. Auch eine Anzahl von Bromiminen, welche statt des Chlors Brom am Stickstoff tragen, wurden dargestellt. Diese Chlorimine sind Substanzen, welche auch äufserlich durchaus chinoïden Habitus zeigen. Dies gilt insbesondere von ihrem charakteristischen Geruch und der Einwirkung auf die Haut. Sie sind in der Kälte sämtlich beständige Körper; in der Wärme neigen die niederen Glieder der Reihe zu explosivem Zerfall. Einige von diesen Substanzen dienten für die vorliegenden Untersuchungen als Ausgangsmaterial.

Chinondiimin und Chinonmonimin selbst waren, obschon es an Versuchen zu ihrer Darstellung nicht gefehlt hat, bisher unbekannt. Doch gelang es in einer ganzen Reihe von Fällen die intermediäre oder vorübergehende Bildung dieser theoretisch interessanten Substanzen unzweifelhaft nachzuweisen. Es war ein naheliegender Gedanke, Diimin und Monimin durch Wegoxydieren zweier Atome

1) Ber. 12, 47.
2) Journ. pr. Chem. (2) 8, S. 1.
3) Ber. 13, 1903.
4) Journ. pr. Chem. 23, 438; 24, 429.
5) Ber. 19, 2011.

Wasserstoff aus p-Phenylendiamin, bzw. p-Aminophenol zu erhalten. Mit Versuchen in dieser Richtung hat sich in den achtziger Jahren E. v. Bandrowski[1]) eingehend beschäftigt. Er oxydierte ammoniakalische Lösungen an der Luft mit Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd und Ferricyankalium und erzielte in quantitativer Ausbeute dunkle kristallinische Produkte von der empirischen Zusammensetzung des Chinondiimins und -Monimins. Gleiche oder ähnliche Verbindungen sind wohl in den braunen „Farbstoffen“ zu erblicken, welche nach einem Patent[2]) von E. Erdmann durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Wasserstoffsuperoxyd erzeugt, in der Pelzfärberei als „Ursolfarben“ zur Anwendung gelangen. Die Resultate v. Bandrowskis hat später E. Erdmann beim p-Phenylendiamin nachgeprüft und in allerjüngster Zeit veröffentlicht[3]). Das Oxydationsprodukt des Phenylendiamins ist am besten untersucht. Über seinen Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen 231° bis 243°, es ist eine in Wasser nahezu unlösliche, in Alkohol und Äther schwer lösliche Verbindung basischer Natur, welche mit Säure kein Chinon entwickelt, wie man es von einem monomolekularen Chinondiimin erwarten müfste, sondern sich mit intensiv kirschroter Farbe darin auflöst. Mittels Eisessig konnte man vier Acetylgruppen in das Molekül einführen. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht Tetraaminodiphenylparaphenylendiamin als leicht veränderliche Leukobase. Auf Grund dieser Tatsachen machte es E. v. Bandrowski wahrscheinlich, dafs der von ihm erhaltenen Base die Konstitution eines dreifachen Polymeren von vorübergehend gebildetem Diimin zukomme und erteilte ihr die Formel eines Tetraaminodiphenylparaazophenylens:

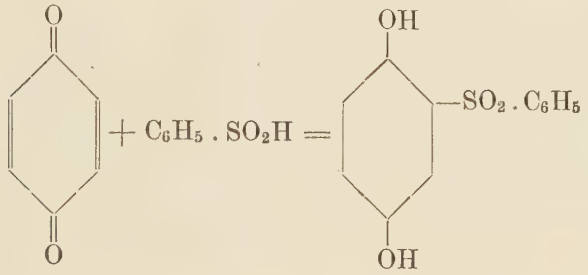


Die Bildung eines Produktes, dem diese Konstitution zukommt, läfst sich unschwer erklären, wenn man annimmt, dafs ein Molekül Diimin mit zwei weiteren Molekülen zusammentritt im gleichen Sinne

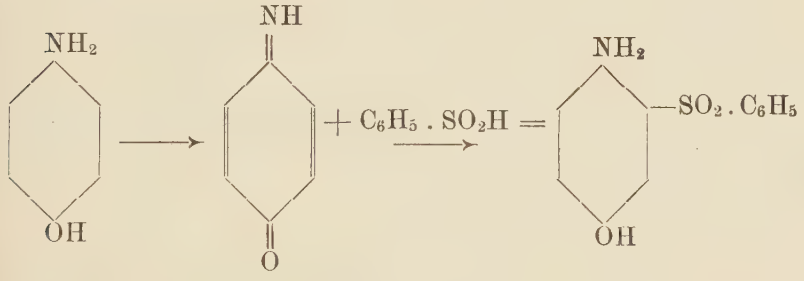
1) Monatsh. 10, 123; Ber. 27, 440.
2) D.R.P. Nr. 47349.
3) Ber. 37, 2906.

wie Chinon in der bekannten Weise z. B. mit Salzsäure oder Blausäure unter Aufhebung der Äthylendoppelbindungen und Rückbildung des Benzolringes.

O. Hinsberg[1]) hat in der Benzolsulfinsäure ein ausgezeichnetes Reagens auf chinoïde Verbindungen erkannt. Chinon gibt mit dieser Säure infolge eines Additionsvorganges Dioxydiphenylsulfon:



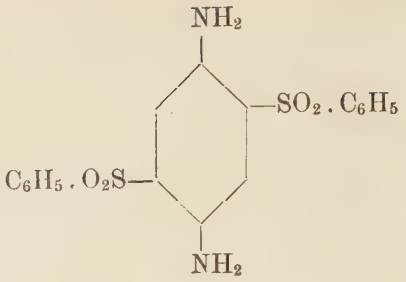
Hinsberg wies nun auf dem gleichen Wege nach, dafs bei vorsichtiger Oxydation von p-Aminophenol und p-Phenylendiamin mit Chromsäure in wässriger Lösung die entsprechenden Chinonimine kurze Zeit existieren müssen, da in beiden Fällen das Oxydationsgemisch sofort mit Benzolsulfinsäure unter Bildung von Aminooxydiphenylsulfon und analog Diaminodiphenylsulfon reagiert.



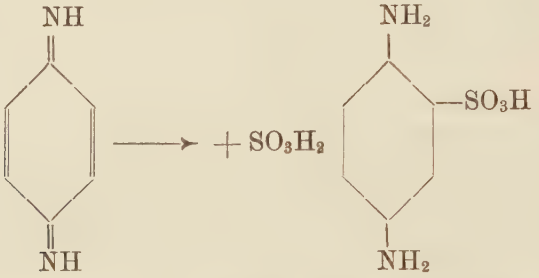
Hinsberg erhielt auch Additionsprodukte, in welchen zweimal der Rest der Benzolsulfinsäure vorkommt, so bei der gemeinschaftlichen Oxydation der letzteren mit p-Phenylendiamin ein Diphenyldisulfonparaphenylendiamin:

---

1) Ber. 27, 3259; 28, 1315; 29, 2019; 30, 2803 und 2023.

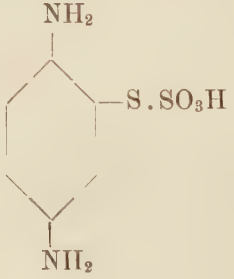


In ganz ähnlicher Weise wies E. Erdmann[1]) das intermediäre Auftreten von Chinondiimin bei der Oxydation von p-Phenylendiamin nach. Oxydiert man letzteres mit Bisulfit, so scheidet sich unter vorübergehender Grünfärbung p-Phenylendiaminsulfosäure in feinen Nadeln ab.



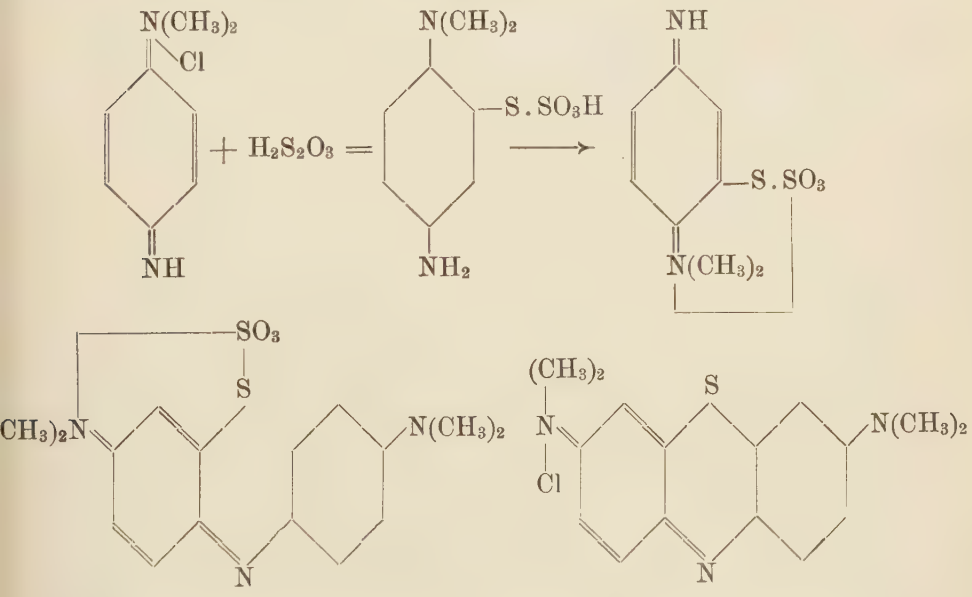
Die gleiche Substanz erhielt er durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Chinondichlordiimin.

Zu derselben Gruppe von Reaktionen gehört auch die Darstellung einer Paraphenylendiaminthiosulfosäure nach A. Bernthsen[2]). Letzterer oxydierte ein Gemisch von Paraphenylendiamin und Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Aluminiumsulfat mit Kaliumbichromat, wobei die Thioschwefelsäure sich an das intermediär entstandene Diimin addiert zu



1) D.R.P. Nr. 64908.
2) Ann. 251, S. 1.

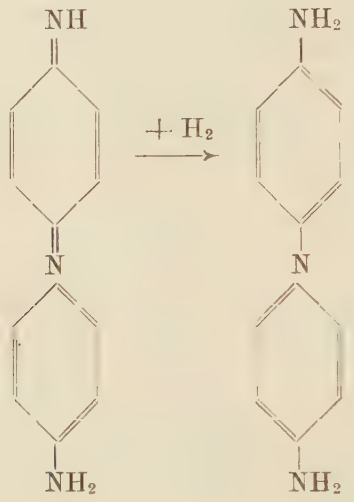
Die chinoide Addition von Thioschwefelsäure erlangte angewandt auf ein alkyliertes Chinonimin hervorragende Bedeutung bei der technischen Gewinnung des Methylenblaus nach dem sog. „Thiosulfatverfahren", dessen Verlauf zuerst A. Bernthsen[1]) in seinen klassischen Arbeiten über das Methylenblau aufklärte. Das weiter oben erwähnte bei der Oxydation von Aminodimethylanilin in Lösung entstehende „Wurster'sche Rot" addiert Thioschwefelsäure zu Paraaminodimethylanilinthiosulfosäure, welche bei erneuter Oxydation ein inneres Salz der primär entstandenen Thiosulfosäure des Wursterschen Rots liefert. Die freie Iminogruppe dieser Verbindung reagiert mit der freien Parastellung eines Monamins unter Indaminbildung. So erhält man bei Einwirkung von Dimethylanilin das innere Salz der Thiosulfosäure eines Tetramethylindamins, des Binschedler'schen Grüns. Abspaltung von SO_2 beim Kochen mit Säuren führt dieses Zwischenprodukt in Leukomethylenblau über, das bei erneuter Oxydation mit Chromsäure in Methylenblau übergeht.



Die vorübergehende Bildung von Chinondiimin und Chinonmonimin tritt auch ein bei der Herstellung der bereits oben angeführten Farbstoffe aus der Klasse der Indamine und Indophenole. Man erhält allgemein diese Farbstoffe durch gemeinsame Oxydation eines Para-

1) Ann. 230, S. 73 und 211; Ann. 251, S. 1.

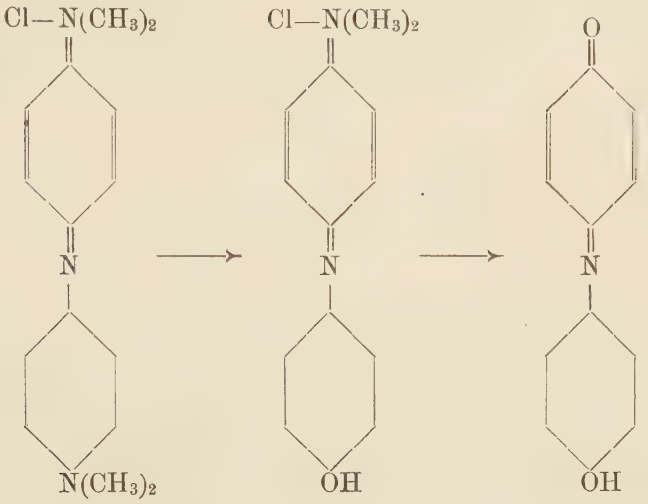
diamins, bzw. Paraaminophenols einerseits mit Monaminen oder Phenolen andererseits. Betrachten wir als Typus dieser Gruppe von Verbindungen das Indamin, dessen Konstitution zuerst R. Nietzki aufklärte. Dieser Forscher nimmt an, dafs bei der Bildung des Indamins aus Paraphenylendiamin und Anilin durch gemeinsame Oxydation vorübergehend Chinondiimin entstehe, welches in die freie Parastelle des Anilins sofort eingreift. Mit der hierdurch sich ergebenden Konstitution im Einklang steht das Verhalten dieser Substanz bei der Reduktion, wobei unter Addition zweier Wasserstoffatome Paradiaminodiphenylamin entsteht.



Letzteres geht als Leukobase des Indamins mit Leichtigkeit bei der Oxydation wieder in den Farbstoff über. Bei Gegenwart überschüssiger Säure ist letztere äufserst unbeständig und zersetzt sich unter Bildung von Chinon. In gleicher Beziehung wie die Indamine zum Chinondiimin stehen die Indophenole und Indoaniline zum Chinonmonimin. Es war von Wichtigkeit für die Erkenntnis der beiden letztgenannten Gruppen in ihren Beziehungen zum Indamin und untereinander, dafs man dieselben mit Leichtigkeit ineinander überführen konnte:

Binschedlers Grün, ein Tetramethylindamin, gibt beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Dimethylamin zunächst Phenolblau, ein Indoanilin, und dieses bei weiterer Einwirkung von Alkali Chinonphenolimin, das einfachste Indophenol; letzteres kann

man durch Erwärmen mit Säuren weiter leicht unter Chinonentwicklung aufspalten:



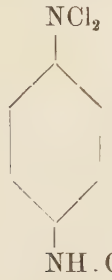
Theoretischer Teil.

Reduktion von Chinondichlordiimin.

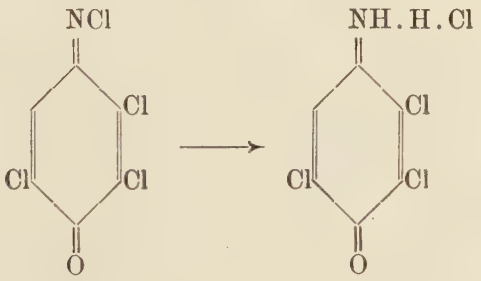
Bei allen Versuchen, Chinondiimin durch Oxydation von Phenylendiamin zu erhalten, gelang nur der Nachweis einer vorübergehenden Bildung dieser lange gesuchten Verbindung. In der vorliegenden Arbeit wurde zum gleichen Zweck ein eigenartiger Weg beschritten, der zu weit günstigeren Resultaten führte. Behandelt man Chinondichlordiimin in ätherischer Lösung mit vier Molekülen Chlorwasserstoff unter peinlichem Ausschlufs von Feuchtigkeit, so erhält man unter Entwicklung von freiem Chlor das Dichlorhydrat des Chinondiimins. Die Einwirkung reduzierender Agentien auf das Chinondichlordiimin war schon von anderer Seite vor langer Zeit studiert worden. Bereits im Jahre 1879 beschreibt A. Krause[1]) unter seinen Beiträgen zur Chemie des p-Phenylendiamins die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das von ihm entdeckte Chinondichlordiimin. Die gewöhnlichen Mittel wie Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff usw. führen alle direkt zum p-Phenylendiamin; Krause erhielt nun bei der Einwirkung konzentrierter wässriger Salzsäure auf Chinondichlordiimin als Produkt einer merkwürdigen Reaktion Tetrachlorphenylendiamin; anders verlief nach seiner Beschreibung die Einwirkung von benzolischer Salzsäure auf das Dichlordiimin. Er erhielt ein braunes, flockiges Produkt, unlöslich in indifferenten Solventien und schrieb über dasselbe: „Beim Trocknen zwischen Fliefspapier zersetzt es sich unter Auftreten einer schwarzblauen Farbe und eines eigentümlichen Geruches“. Aufser der Angabe, dafs Wasser schnelle Zersetzung bewirke, finden wir bei Krause sonst keine Angabe mehr, insbesondere nicht über die Konstitution der von ihm erhaltenen Substanz.

1) Ber. 12, 47.

Vierzehn Jahre später beobachteten P. Ehrlich und G. Cohn[1]) das Auftreten eines „weifsen“ Produktes bei der Behandlung von Dichlordiimin mit ätherischer Salzsäure. Offenbar hatten sie die von Krause erhaltene Substanz viel reiner in Händen, sie vermuteten in ihr ein am Sticktoff chloriertes Phenylendiamin:



M. Andresen[2]) hatte zuerst die Wirkung von Salzsäure in indifferenten Lösungen auf Chinonmonochlorimine genauer studiert und richtig ausgelegt. Zunächst untersuchte er den Verlauf der Reaktion beim Trichlorchinonchlorimin. Er erhielt bei der Einwirkung von Salzsäure in benzolischer Lösung das Chlorhydrat des Trichlorchinonmonimins:



Da er beim Zerfall dieser zersetzlichen, gelben Verbindung vollkommene Spaltung in Salmiak und Trichlorchinon beobachtete, erteilte Andresen dem Produkt die eben angegebene Konstitution. Der gleichen Reaktion, d. h. der Einwirkung von Chorwasserstoff in ätherischer Lösung, unterzog er das Chinonmonochlorimin und erhielt hierbei äufserst zersetzliche, stark gefärbte Produkte, welche beim Versuche, sie zu isolieren, vollends verschmierten, so dafs es Andresen

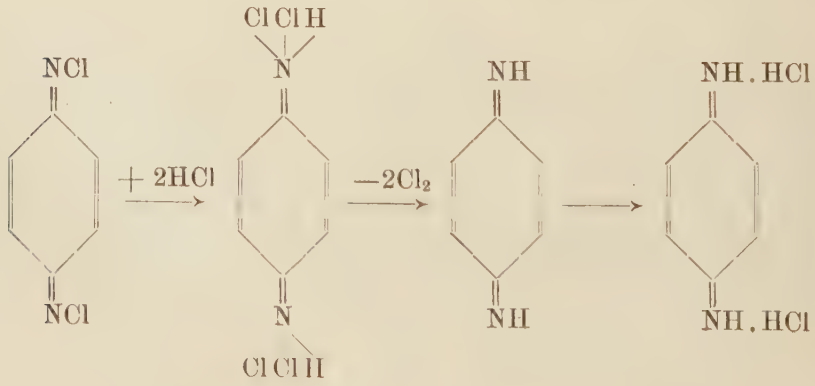
1) Ber. 26, 1757, Fufsnote.
2) Journ. pr. Chemie (2) 28, 422.

unmöglich war, dieselben zur Analyse zu bringen. Wenn er nun auch auf Grund des analogen Verhaltens des Trichlorchinonchlorimins, die Vermutung aussprach, dafs in den zersetzlichen von ihm erhaltenen Substanzen wohl salzsaures Chinonmonimin vorliege, so gelingt es doch nicht, wie im folgenden gezeigt werden soll, so Chinonmonimin zu isolieren. War die Reaktion auch von Andresen im Prinzip ganz richtig erkannt, so versagt sie doch gerade bei den Moniminen vollständig.

Chinondiimoniumchlorid.

Wie ich weiter oben vorweg erwähnte, gelingt die Reduktion des Chinondichlordiimins sehr glatt durch Behandlung desselben mit der berechneten Menge von vier Molekülen Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung unter peinlichem Ausschlufs von Feuchtigkeit. Während dabei das Dichlorhydrat des Chinondiimins als gelbliches, mikrokristallinisches Pulver ausfällt, und zwar in fast quantitativer Ausbeute, tritt zugleich Chlor teils frei auf, teils wird es in Form gechlorter Äther gefunden. Die Erzielung eines reinen, unzersetzten Präparates von Chinondiimoniumchlorid bedurfte einer sehr grofsen Zahl von Versuchen und erfordert grofse Vorsicht.

Das Auftreten von freiem Chlor bei der Reaktion zwingt zur Annahme einer merkwürdigen oxydativen Wirkung des Chinondichlordiimins. Es ist wohl möglich, dafs dieser substituierte Chlorstickstoff in dem indifferenten Lösungsmittel mit Chlorwasserstoff unter Addition eine labile salzartige Verbindung eingeht, welche sogleich molekulares Chlor abspaltet, da ein Stickstoff das Paar negativer Atome nicht mehr zu binden vermag. Es entsteht somit Chinondiimin, welches sogleich durch zwei weitere Moleküle Chlorwasserstoff in das Diimoniumchlorid übergeführt wird.



Chinone addieren Salzsäure zu kernchlorierten Hydrochinonen. Dieselbe Eigenschaft war auch für die Chinonimine zu erwarten. In der Tat findet man bei der Bereitung des Chinondiimoniumchlorides fast stets einen etwas zu hohen Halogengehalt, der jedoch unter den vorstehend angegebenen Bedingungen auf ein Minimum beschränkt werden kann.

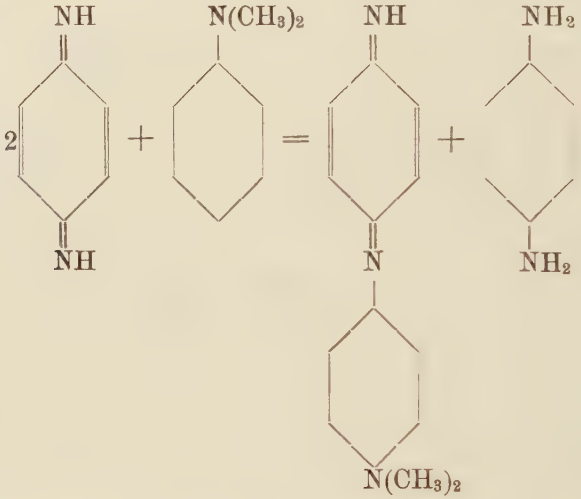
Chinondiimin.

Aus dem salzsauren Salze erhält man leicht Lösungen von Chinondiimin, wenn man es in wasser- und alkoholfreiem Äther suspendiert und mit sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas behandelt. Während die Darstellung solcher ätherischer Iminlösungen unschwer gelang, stiefs man beim Versuche, reines, kristallisiertes Chinondiimin daraus zu erhalten, auf aufsergewöhnliche Schwierigkeiten. Bei langsamer Verdunstung seiner Lösungen oder der spurenweisen Anwesenheit von Feuchtigkeit erhält man nur dunkle Polymerisationsprodukte. Kristallisiert die Substanz unrein aus, besonders wenn chlorhaltige Produkte zugegen sind, so erhält man zwar braune Kristallisationen, die jedoch beim Versuche, sie zu isolieren, augenblicklich heftig verpuffen. Letztere Eigenschaft konnte man nach dem Mifslingen einer grofsen Versuchsreihe als charakteristisch für Chinondiimin ansehen, bis sich herausstellte, dafs durch eine Art fraktionierter Kristallisation erhaltene Präparate in der Kälte recht wohl beständig sind und erst in der Wärme verpuffen. Diese explosive Zersetzung ist im wesentlichen ein Polymerisationsvorgang und führt zu schwarzen, metallisch glänzenden Stoffen.

Reines Chinondiimin kristallisiert gut aus verschiedenen Lösungsmitteln indifferenter Natur, am besten aus Äther oder Benzol. Es bildet strohgelbe Nädelchen; konzentrierte Lösungen in Äther sind beim Chinon braungelb, bei reinem Chinondiimin hellteefarbig. Die Substanz ist monomolekular und zeigt dementsprechende physikalische Konstanten. Ihre Basizität ist nur gering; aus ihren mineralsauren Salzen wird sie schon durch Ammoniak frei gemacht. Das Chlorhydrat vermag kurze Zeit in wässriger Lösung zu bestehen. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür wird das Chinondiimin glatt zu p-Phenylendiamin reduziert. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt als besonders charakteristische Reaktion Zerfall in reines Chinon und Ammoniak. Je nach der Arbeitsweise addiert es Natriumbisulfit unter Entstehung von p-Aminophenolsulfosäure oder p-Phenylendiaminsulfosäure; ebenso gibt das Chinondiimin Reaktion mit dem Reagens

von Hinsberg, der Benzolsulfinsäure unter Addition zu Diaminodiphenylsulfon. Mit Quecksilberchlorid gibt es eine beständige Doppelverbindung, welche in der Wärme verpufft, ebenso wie das grasgrüne Pikrat.

Die farblosen Lösungen des Diimoniumchlorids geben in der Kälte mit aromatischen Aminen und Phenolen augenblicklich prachtvolle, tief gefärbte Lösungen von Indaminen und Indophenolen, denen die für letztere Körperklasse charakteristische Unbeständigkeit gegen Säureüberschufs zukommt. Vermutlich wird bei dieser Farbstoffbildung die Hälfte des angewandten Diimins reduziert zu p-Phenylendiamin, während die andere Hälfte Kondensation zum Farbstoff eingeht. Es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, experimentell die quantitativen Verhältnisse der Reaktion zu studieren. Jedenfalls bietet sie eine elegante Bestätigung der von Nietzki angenommenen Konstitution der Indamine.



Mehrere Monate, nachdem die Resultate der vorliegenden Arbeiten in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ veröffentlicht worden waren [1]), hat E. Erdmann eine Anzahl Beobachtungen auf demselben Gebiet an gleicher Stelle mitgeteilt [2]). Während er, wie weiter oben erwähnt wurde, bei der Oxydation von Phenylendiamin in wässriger Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd die Bandrowski'sche Base erhielt, ergab im gleichen Lösungsmittel

1) Ber. 37, S. 1594.
2) Ber. 37, 2906.

die Oxydation mit Bleisuperoxydpaste unter Kühlung nach dem Filtrieren gelbe Lösungen. Dieselben enthielten in der Kälte kurze Zeit nachweisbares Chinondiimin wie E. Erdmann mittels einiger Reaktionen zeigte, die in der eben zitierten Arbeit über Chinondiimin beschrieben worden waren.

Das Diimin, oder genau genommen sein Chlorhydrat, übt eigentümliche physiologische Wirkungen aus. Es mufs nach Untersuchungen E. Erdmanns, welche er an Tieren anstellte, als eine recht giftige Substanz bezeichnet werden.

Polymerisation des Chinondiimins.

Es ist schon aus dem weiter oben Gesagten ersichtlich, dafs dem Chinondiimin ein grofses Polymerisationsbestreben zukommt. Dasselbe erinnert in überraschender Weise an die Iminbasen der nicht phenylierten Triphenylmethanfarbstoffe, besonders an die Farbbasen des p-Fuchsins und Neufuchsins, mit dem Unterschiede, dafs es bei letzteren in keiner Weise gelang, der monomolekularen Basen in Substanz habhaft zu werden und andererseits die Polymeren des Chinondiimins niemals mit Säuren das Salz der ursprünglichen Base regenerieren. Die indifferenten Lösungen der genannten Farbbasen wie des reinen Chinonimins zeigen ähnliche gelbe bis braune Farbe, die gleiche leidliche Beständigkeit. In beiden Fällen beginnt nach und nach das Imin in polymerer Form sich flockig und dunkelgefärbt abzuscheiden. Beim Chinondiimin konnte man konstatieren, dafs es in unreinem Zustande ein bedeutend stärkeres Polymerisationsbestreben besitzt, eine Tatsache, die anfangs die Isolierung des monomolekularen Produktes zur Unmöglichkeit machte. Es ist leider bisher ebensowenig beim Chinondiimin, wie beim Diaminofuchsonimin, der Farbbase des Fuchsins, geglückt, die Polymerisation in Äther aufzuklären, da dieselbe in beiden Fällen nicht eindeutig verläuft, die Produkte sehr schwer zu reinigen sind und dazu beim Chinondiimin die Beschaffung reinen Materials äufserst mühevoll ist. (Für jeden einzelnen Versuch mufs das Diimin oder gar sein Chlorhydrat frisch dargestellt werden mit einer Maximalausbeute von 0,5 g reiner Base.)

Zu merkwürdigen Ergebnissen führt das Verhalten des reinen Chinondiimins gegen Wasser, sowie gegen Alkohol. Es löst sich in Wasser vorübergehend mit blafsgelber Farbe auf, die Lösung wird rasch dunkler unter Braunrotfärbung und scheidet quantitativ ein ein braunschwarzes unlösliches, hochmolekulares Produkt ab; dasselbe stimmt im wesentlichen in seinen Reaktionen mit dem Tetramino-

diphenyl-p-azophenylen, das Bandrowski erhielt[1]), überein. Wenn auch das ganze Verhalten hauptsächlich eine Polymerisation des Imins erkennen läfst, verliert doch die Substanz einen Teil ihres Stickstoffs, so dafs in der wässrigen Lösung nach dem Filtrieren stets Ammoniak nachweisbar ist und die Analysen niemals genau auf die Formel $(C_6H_6N_2)X$ stimmten.

In absolutem Alkohol löst sich Chinondiimin spielend mit braunroter Farbe auf und erleidet schon in wenigen Stunden im Schofse dieses Lösungsmittels totale Polymerisation, diesmal unter Auftreten einer ganzen Reihe von Produkten, von denen vier ganz verschiedene nachgewiesen, aber davon nur eines, ein rotbrauner, schön kristallisierender Körper, analytisch untersucht werden konnten. Auch in der zuletzt genannten Substanz liegt anscheinend ein niederes Polymeres vor, von ausgesprochen basischem Charakter, aber auch hier erhält man selbst nach dem Umkristallisieren nur sehr annähernd stimmende analytische Werte für die Formel $(C_6H_6N_2)X$. Ein anderes von den vier Umwandlungsprodukten, von dem ich leider stets nur minimale Mengen in Händen hatte, zeigte genau die Reaktionen des Bandrowski'schen Polymeren.

An der Luft verwandelt sich reines Chinondiimin gleichfalls in wenigen Tagen in schwarzgrüne, schwach metallisch glänzende Stoffe, welche Gemische darstellen und einen kleinen Teil des Stickstoffgehaltes von Chinondiimin eingebüfst haben. Im Vakuum tritt eine ähnliche, aber langsamer verlaufende Umwandlung ein, bei welcher jedoch abermals mehrere von den vorher genannten verschiedene Produkte entstehen.

Reduktion von Chinonmonochlorimin.

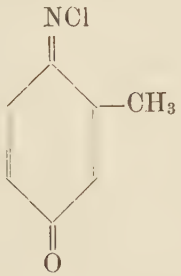
Die Reduktion von Chinonchloriminen mit ätherischer Salzsäure wurde auch auf das Chinonmonochlorimin angewandt. Es zeigte sich, dafs auch hier, wo die bestimmten Angaben Andresens vorlagen, die bei Chinondiimoniumchlorid beobachtetete Nebenreaktion, nämlich Addition von Halogen im Kern gleichfalls eintritt. Während es jedoch im Falle des Diimoniumchlorides gelingt, die störende Verunreinigung auf ein Minimum zu beschränken, wird letzteres leider unmöglich bei Anwendung der Reduktionsmethode auf Monochlorimine. Hinsichtlich der Additionsfähigkeit gegenüber Halogen gleichen die Monimine weit mehr dem Chinon. Die mit gröfster Vorsicht angewandte Methode der Einwirkung von Chlorwasserstoff in indifferenten Lösungen auf

1) Monatsh. 10, 123; Ber. 27, 440.

Monochlorimin führte zu tiefgelben, gegen Feuchtigkeit äufserst empfindlichen Produkten, die man, was Andresen nicht möglich gewesen war, bei einiger Übung recht gut isolieren, trocknen und zur Analyse bringen konnte. Eine Reihe von Halogenbestimmungen zeigte, dafs unter den verschiedensten Bedingungen, selbst bei Anwendung von nur der Hälfte der theoretisch zur Reduktion berechneten Menge Salzsäure (2 Mol.) die Substanz erheblich mehr Halogen enthält, als sich für das Chinonmonoimoniumchlorid berechnet. Bei Einhaltung der von Andresen beschriebenen Bedingungen entspricht der Halogengehalt sogar fast zwei Atomen Chlor.

Das zuerst entstandene Chinonmonimin addiert Salzsäure zu kernchloriertem p-Aminophenol gleichzeitig mit der Bildung seines Chlorhydrats. Man findet in der Tat beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Äther Chlor-p-Aminophenol von diesem gelöst in erheblicher Menge vor.

Die Wirkung des Chlorwasserstoffs in dem soeben beschriebenen Sinne tritt unverändert auch dann ein, wenn man statt des Chinonmonochlorimins ein kernsubstituiertes Produkt der gleichen Reduktion unterzieht, z. B. Methylchinonchlorimin zur Anwendung bringt.



Auch dann erhält man trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen stets stark kernchlorierte Substanzen. Danach sind alle Versuche zur Darstellung salzsaurer Chinonmonimine trotz Aufbietung eines grofsen experimentellen Materials als gescheitert zu betrachten.

Die stark halogenhaltigen Produkte, welche bei der Reduktion der verschiedenen Chinonmonochlorimine resultierten, bildeten auch kein geeignetes Material, um daraus reine Chinonmonimine zu gewinnen. Alle Versuche, letztere ebenso wie Chinondiimin zu erhalten, sind leider negativ verlaufen.

Experimenteller Teil.

Chinondichlordiimin.

Zahlreiche Versuche Chinondichlordiimin nach der von A. Krause angegebenen Methode durch Einwirkung von Chlorkalk auf p-Phenylendiaminchlorhydrat in erheblichen Mengen rein darzustellen, ergaben stets dunkel gefärbte Präparate, welche nur unter erheblichen Verlusten nach mehrfachem Umkristallisieren den Körper in brauchbarer Form lieferten. Die Darstellung verbessert man wesentlich, wenn man an Stelle des für Reaktionen in grofser Menge recht unhandlichen Chlorkalks Natriumhypochloritlösung mit berechnetem wirksamen Chlor zur Anwendung bringt, zu der man die stark sauren Lösungen von Phenylendiamin zufliefsen läfst.

Zur Verarbeitung einer Portion von 54 g p-Phenylendiaminchlorhydrat, $= {}^{3}/_{10}$ Molekül, werden 75 g Chlor statt der theoretisch erforderlichen 69 g nach dem eleganten, quantitativen Verfahren von A. Graebe[1]) aus 455 ccm konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) mit 66,8 g Kaliumpermanganat entwickelt. Das durch Auftropfen der Säure auf das trockene Permanganat entwickelte Chlorgas wird in eine gut gekühlte Auflösung von 90 g Ätznatron in 500 ccm Wasser eingeleitet, zuletzt unter Erwärmen des Entwicklungskolbens bis eben zum Sieden. Die so erhaltene Hypochloritlösung verdünnt man mit Eiswasser und kleinen Eisstücken auf etwa $1{}^{1}/_{2}$ l und läfst unter kräftigem Umrühren, am besten mittels eines Glasplattenrührers, zu ihr aus dem Scheidetrichter in dünnem Strahle die Auflösung von 54 g p-Phenylendiaminchlorhydrat[2]) in 120 ccm Salzsäure und ca. 600 ccm Wasser zufliefsen. An der Einlaufstelle tritt

1) Ber. 35, 43 und 2753.

2) Auf die Reinheit des Ausgangsmaterials ist grofser Wert zu legen. Man verwende nur unkristallisiertes Material, das sich farblos in Wasser löst.

eine sofort wieder verschwindende, rein blaue Färbung auf, eine Erscheinung, welche bis zum Schlusse der Operation zu beobachten sein soll. Das Reaktionsprodukt fällt successive in schneeweifsen, voluminösen Flocken aus, welche in der farblosen, höchstens schwach gelblichen Lösung zuletzt einen dünnen Brei bilden. Wird die Chlorentwicklung zu lebhaft, z. B. bei ungenügender Kühlung oder zu schnellem Zufliefsenlassen der Aminlösung, so stellt man den Hahn des Scheidetrichters so lange ab, bis der gebildete Schaum verrührt ist. Wenn die letzten Anteile der zufliefsenden Lösung Violettfärbung bewirken, so war der Gehalt der Hypochloritlösung an wirksamem Chlor unzureichend, während bei normalem Verlauf das Reaktionsprodukt rein weifs, die Lösung farblos sein soll.

Man filtriert das Dichlordiimin sogleich, prefst ab und wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion in der Waschflüssigkeit. Die auf Tontellern im Exsikkator getrocknete Substanz kristallisiert man aus 70 % Weingeist, sparsamer und ebenso schön im Extraktionsapparat aus Ligroin oder Gasolin um, welch letztere auch in der Wärme nur schwer die Substanz auflösen. Je nach der Art der Reinigung erhält man aus 54 g p-Phenylendiaminchlorhydrat zwischen 40 g und 50 g reinen Präparates, dessen Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 126° liegt, während Krause ihn bei 124° fand.

Nach der neuen Darstellungsweise ist schon nach einmaligem Umkristallisieren das Chinondichlordiimin analysenrein.

0,2422 g Substanz gaben 0,3960 g AgCl.

Berechnet: Cl 40,52 %
Gefunden: Cl 40,43 %

Darstellung von Chinonmonochlorimin.

Bei der Gewinnung dieser Verbindung verfuhren R. Hirsch[1]), sowie R. Schmitt und P. B. Bennewitz[2]) ähnlich wie A. Krause bei der Bereitung des Chinondichlordiimins. Die Resultate, welche man nach ihrer Methode erzielt, sind aber ebenso unbefriedigende. Eine in letzter Zeit von R. Meyer[3]) gefundene Verbesserung ihrer Darstellungsmethoden nach, welcher man die in kleinen Portionen gebildete Verbindung jedesmal mit Äther ausschüttelt, ist nur zur

1) Ber. 13. 1903.
2) Journ. pr. Chem. (2) 8 S. 1.
3) Ber. 36, 2980.

Herstellung kleinerer Quantitäten geeignet und umständlich. Man verfährt auch bei der Darstellung des Monochlorimins zweckmäfsig analog der eben beschriebenen Bereitung des Dichlordiimins und erhält so nahezu beliebig grofse Quantitäten in fast theoretischer Ausbeute; es sei die Verarbeitung von 43 g = $^3/_{10}$ Molekül p-Aminophenolchlorhydrat beschrieben.

Man stellt eine Natriumhypochloridlösung aus 45 g Ätznatron und 35 g Cl, statt berechneter 28,4 g, bereitet nach der Gräbe'schen Methode aus 302 ccm konzentrierter Salzsäure und 46,6 g Kaliumpermanganat her und läfst unter heftigem Rühren und besonders sorgfältiger Kühlung die Auflösung des p-Aminophenolchlorhydrates in einem halben Liter Wasser unter Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure langsam zufliefsen. Wie bei der Darstellung des Dichlordiimins eine blaue, so tritt hier an der Einfallstelle der Aminlösung momentan eine rote Färbung auf. Das Produkt scheidet sich sofort in eigelben Flocken aus, welche unmittelbar nach Beendigung der Operation sofort filtriert und sorgfältig gewaschen werden. Das von früheren Autoren angegebene Umkristallisieren aus Weingeist oder gar Eisessig erwies sich als unzweckmäfsig, da der Siedepunkt dieser Lösungsmittel zu hoch für die leicht zersetzliche Substanz liegt und man dabei oft Verkohlung beobachtet. Fast ohne Verlust und ohne Gefahr für das Präparat läfst sich das Monochlorimin in schönen, gelben Nadeln aus Gasolin erhalten.

Chinondiimoniumchlorid.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf das Chinondichlordiimin führt zum salzsauren Salze des Chinondiimins. Zahlreiche Versuche waren erforderlich, die Bedingungen aufzufinden, um in einer Operation dieses Salz in genügend reiner Form zu erhalten, da dessen Eigenschaften eine Reinigung durch Umkristallisieren unmöglich machen. Es wurden benzolische oder ätherische Lösungen des Dichlordiimins mit Salzsäure entweder direkt durch Einleiten des Gases oder durch Versetzen mit indifferenten Lösungen des Chlorwasserstoffs in wechselnden Mengen in Reaktion gebracht. Wendet man hierbei einen Überschufs des Reagens an, so fällt zwar in fast theoretischer Menge ein Reaktionsprodukt aus, das aber bräunlich, unrein und dazu leicht zersetzlich ist. Anders sind die Resultate, wenn man für ein Molekül Dichlordiimin vier Moleküle Salzsäure knapp berechnet in ätherischer Lösung zur Reaktion bringt. Die Ausbeute beträgt in

diesem Falle nur etwa 80—85 % der Theorie, liefert aber dafür ein fast analysenreines Präparat. Obwohl die gebildete Substanz recht empfindlich ist, gelingt ihre Darstellung nach der im folgenden beschriebenen Methode spielend leicht bei peinlicher Beachtung aller Kautelen, besonders des vollkommenen Ausschlusses von Feuchtigkeit. Aller zur Verwendung gelangende Äther mufs daher frisch über Natrium destilliert und aufbewahrt werden.

Portionen von höchstens 10 g Dichlordiimin werden am Rückflufskühler in etwa einem Liter sorgfältig getrockneten Äthers aufgelöst, dann die wieder auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung unter lebhaftem Umschwenken auf einmal mit der erforderlichen Menge von 8,4 g Chlorwasserstoff in Form einer frisch bereiteten und titrierten ätherischen Lösung versetzt. Sofort tritt unter Entbindung von freiem Chlor die Reaktion ein, indem sich in der Flüssigkeit ein nach und nach dicker werdender Brei des blafsgelben Chlorhydrates ausscheidet. Man läfst unter mehrmaligem Umschwenken das Reaktionsgemisch etwa eine Viertelstunde stehen und saugt darauf die Ausscheidung rasch an der Pumpe ab. Zur Entfernung von etwas unverändertem mit niedergerissenem Ausgangsmaterial mufs man unbedingt mit sehr viel Äther waschen, den man langsam hindurchsaugt. Zur Isolierung dieses empfindlichen Präparates bedient man sich mit Vorteil des von E. Beckmann und Th. Paul[1]) beschriebenen Filtrierapparates, mittels dessen man vor allem die Anziehung von Feuchtigkeit durch den Äther vermeiden kann. Nach dem Abpressen zerkleinert man grob und bringt das Präparat in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk. Sobald der anhaftende Äther möglichst vollständig verdampft ist, wird das Salz gepulvert und sofort wieder in den Exsiccator gebracht. Es bildet ein leichtes, bisweilen mikrokristallinisches Pulver (Nädelchen) von blafsgelber Farbe.

Haftete dem Präparate noch zuviel Äther an, so wird es beim Zerkleinern schnell durch Anziehung von Feuchtigkeit grün, weshalb man das oben Gesagte sorgfältig beachten mufs. Auch im Vakuum läfst sich das Chlorhydrat nur einige Tage unverändert aufbewahren; allmählich erleidet es Veränderung.

Das nach dem Absaugen des Chinondiimoniumchlorides erhaltene ätherische Filtrat ist hellgelb gefärbt und scheidet stets nach einiger Zeit etwas Salmiak, bisweilen auch etwas weniger reines Dichlorhydrat aus, die Lösung enthält verschiedene Chlorierungsprodukte des Äthers,

1) Ann. 266, 1.

darunter eine sehr schön kristallisierende, farblose Substanz, aufserdem geringe Mengen von Chloranil und unverändertem Ausgangsmaterial.

Die Produkte zahlreicher Darstellungen wurden sogleich nach dem Trocknen auf ihren Halogengehalt analysiert. Dabei stellte sich heraus, dafs der Wert für Chlor Schwankungen unterlag und nur annähernd stimmte und zwar enthielt die Substanz zumeist etwas zu viel Halogen. Ein kleiner Teil des letzteren war nicht direkt fällbar, wohl aber nach dem Aufschliefsen der Substanz nach der Cariusmethode. Hieraus mufste man den Schlufs ziehen, dafs ein kleiner Teil Chlor im aromatischen Kern enthielt:

Analysen: $C_6H_8N_2Cl_2$

Berechnet: N 15,68 % Cl 39,59 %

Gefunden: Angewandte Substanzen: 0,1655 g; N = 22,3 ccm (11,8°; 726 mm). N 15,28 %.

Im folgenden wurden die Halogenbestimmungen wie aus de Tabelle ersichtlich, teils nach Carius (a) teils durch direkte Fällung (b) die meisten vom gleichen Präparat nach beiden Methoden ausgeführt:

Angewandte Substanzen:

I	0,1897 g	Gefunden:	0,2985 g	AgCl
II	0,2296 g	„	0,3725 g	„
III	0,1682 g	„	0,2768 g	„
IV	0,2586 g	„	0,3996 g	„
V a	0,1643 g	„	0,2661 g	„
V b	0,1691 g	„	0,2502 g	„
VI a	0,2045 g	„	0,3324 g	„
VI b	0,2337 g	„	0,3508 g	„
VII a	0,2050 g	„	0,3390 g	„
VII b	0,3199 g	„	0,5263 g	„
VIII a	0,1586 g	„	0,2570 g	„
VIII b	0,3259 g	„	0,5174 g	„

Nr.	a) Carius	b) Fällung
I	38,90	—
II	40,11	—
III	40,69	—
IV	—	38,21
V	40,04	36,58
VI	40,19	37,11
VII	40,88	40,67
VIII	40,06	39,25

Chinondiimoniumchlorid schmilzt nicht beim Erwärmen. Es wird bei etwa 200° mifsfarben, allmählich dunkelgrau, ohne selbst bei 295° sich weiter zu verändern. Wie bereits angedeutet, ist es im Exsikkator einige Zeit recht gut haltbar, anders an feuchter Luft. Schon nach wenigen Minuten färbt es sich von oben her blaugrün, zersetzt sich bald und bildet schliefslich unter Auftreten von unreinem Chinongeruch eine blaugraue, unerfreuliche Masse.

Das reine Salz ist ein blafsgelbes Pulver, welches die Schleimhaut heftig zum Niefsen reizt. Übergiefst man es unter Umschwenken auf einmal mit viel kaltem Wasser, so löst es sich so gut wie farblos darin auf, kurze Zeit anscheinend unverändert; beim Erwärmen tritt schnell Färbung ein. Mit wenig Wasser erhält man zunächst eine grüne, dann braune und mit mehr Wasser eine intensiv violette nach Chinon riechende Lösung, deren Farbe bestehen bleibt. Alkohol bewirkt teilweise Lösung mit dunkelorangeroter Farbe, aber auch in diesem Falle wird die Substanz zerstört. In indifferenten Solventien wie Äther, Gasolin, Benzol ist dieses Chlorhydrat absolut unlöslich.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Chinondiimoniumchlorids gegen verdünnte Mineralsäuren; verwendet man nicht ganz tadellose Präparate, so erhält man entweder lebhaft gefärbte Lösungen, in der Kälte wie in der Wärme ähnlich wie bei der oben geschilderten Behandlung mit wenig Wasser, oder aber, es bleibt ein kleiner Teil ungelöst, wenn nämlich das Salz infolge ungenügenden Waschens mit Äther verunreinigt ist durch anhaftendes Chinondichlordiimin. Das reine Salz hingegen löst sich in 10 proz. Salzsäure, noch besser aber in 17 proz. Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,12, wenn man es gepulvert, mit einem Überschufs des Lösungsmittels schnell zerschüttelt, in der Kälte absolut farblos auf. Danach zeigt die Lösung kurze Zeit die Reaktionen des Chinondiimins. Erwärmt man solche Lösungen, so tritt sofortiger und vollständiger Zerfall in Chinon und Ammoniak ein.

Alkalien zerstören das Dichlorhydrat unter Bildung brauner Schmieren; nur ganz konzentriertes wässriges Ammoniak liefert beim Schütteln dunkelbraune Lösungen, aus welchen man durch Extraktion mit Äther unreines Chinondiimin erhalten kann.

Chinondiimin.

Die Base Chinondiimin erhält man theoretisch einfach durch Einwirkung von Ammoniakgas auf ihr Chlorhydrat. War schon die Unbeständigkeit derselben vorauszusehen, so übertrafen zunächst die

Schwierigkeiten ihrer Herstellung doch alle Erwartungen; Dutzende von Versuchen mifslangen und es hatte lange Zeit den Anschein, als sollte man nicht über die leicht erhältlichen ätherischen Lösungen des Diimins hinauskommen. Die zahlreich angestellten Versuche führten endlich doch zum Ziel und lehrten, dafs drei Bedingungen erfüllt sein müssen, wenn man auf ein Gelingen der Operationen rechnen will:

1. Feuchtigkeit mufs wie bei der Herstellung des Chlorhydrats der Base vollkommen ausgeschlossen sein; ferner darf der angewandte Äther keinen Alkohol enthalten, da letzterer das Diimin verändert.
2. Lösungen des Imins dürfen nicht lange unverarbeitet stehen bleiben, noch weniger an der Luft verdunsten.
3. Das Reaktionsprodukt läfst sich nur durch fraktionierte Kristallisation aus Äther oder Benzol erhalten, alle anderen Isolierungsarten führen zu polymeren oder explosiven Produkten.

Die Auffindung dieser Bedingungen gründete sich auf folgende Beobachtungen:

Gestattete man ätherischen Iminlösungen Feuchtigkeit anzuziehen, so geht der bei der Reaktion gebildete Salmiak teilweise in Lösung; so verunreinigte, ursprünglich teefarbene Lösungen färbten sich bald dunkler unter Ausscheidung schwarzer Flocken. Ähnlich ergaben Iminlösungen unter den verschiedensten Bedingungen an der Luft eingedunstet nur dunkelbraune bis schwarze Krusten, manchmal, bei langsamer Verdunstung wohl auch recht schöne Kristallisationen. Allen diesen Produkten fehlten jedoch die wesentlichen Eigenschaften des Chinondiimins, wie Ätherlöslichkeit, Zerfall in Chinon und Ammoniak beim Erwärmen mit Säuren und nicht zum letzten jedes für Chinondiimin sprechende Aussehen. Wir haben in solchen Präparaten im wesentlichen Polymerisationsprodukte des Diimins zu erblicken und zwar von uneinheitlicher Zusammensetzung. Solche ungereinigte Substanzen wurden mehrfach analysiert. Sie ergaben nur annähernd stimmende Zahlen für Chinondiimin, wiesen aber zugleich, auch wenn die Gegenwart von Salmiak ausgeschlossen war, z. B. nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, stets einen geringen Halogengehalt auf.

Analysen: $(C_6H_6N_2)X$.

Berechnet: C 67,83 % H 5,71 % N 26,46 %

Gefunden: Angewandte Substanz:

I. a) 0,1419 g Substanz: 0,3395 g CO_2.
0,0795 g H_2O.

b) 0,1578 g Substanz: 0,0105 g AgCl (Carius).
c) 0,0823 g „ 18,0 ccm N (18°, 718 mm).
II. 0,1515 g „ 0,0071 g AgCl (Carius).
III. 0,1289 g „ 0,0091 g AgCl (Carius).

Gefunden: Substanz I.:

a) C 65,25 % H 6,27 %; b) Cl 1,65 %; c) N 23,84 %
II. Cl 1,16 % III. Cl 1,75 %

Dampfte man andrerseits Iminlösungen wieder unter den verschiedenartigsten Bedingungen im Vakuum zur Trockne, oder engte sie zu stark ein, so sah man zwar das Produkt oft reichlich in bräunlichen Aggregaten kristallisieren, allein diese Portionen zeigten eine überraschende Unbeständigkeit. Beim Versuche, sie zu isolieren, verpufften dieselben in der Schale auf dem Spatel, kurz, ehe man sie eingehender untersuchen konnte, explosionsartig. Diese elementare Erscheinung war von starker Erhitzung, lebhaftem Zischen und Ausstoßen rotbrauner Dämpfe begleitet. Des öfteren konnte man sogar beobachten, wie im Vakuum schon konzentrierte Lösungen zu verpuffen begannen, wobei in der Flüssigkeit Zersetzung unter Ausstoßung bläulicher Wolken eintrat. Die Produkte der explosiven Polymerisation — denn mit einer solchen haben wir es auch hier im wesentlichen zu tun — waren glasartig, hart, schwarz gefärbt und zeigten bisweilen metallischen Glanz. Infolge der teilweisen Zersetzung war deren Zusammensetzung, verglichen mit dem Diimin, verschiedenartig und erheblich geändert. Stets enthielten diese Substanzen Chlor in aromatischem Kern; so gaben beispielsweise:

0,1778 g Substanz: 0,0191 g AgCl.
0,1668 g „ 0,0124 g AgCl.
Berechnet: Cl 0,00 %
Gefunden: Cl 2,66 % 1,84 %

Alle eben beschriebenen, statt des erwarteten Diimins enstandenen Produkte zeigten in vielen Punkten dieselben Reaktionen wie die von E. v. Bandrowski bei der Oxydation von p-Phenylendiamin erhaltenen hochmolekularen Körper.

Darstellung der reinen Base.

5 g Chinondiimoniumchlorid wurden vor der Verarbeitung fein gepulvert und durch ein feinmaschiges Drahtnetz gesiebt, was tunlichst schnell auszuführen war, in Anbetracht der Empfindlichkeit dieses Präparates gegen Luftfeuchtigkeit. Man suspendierte hierauf das Chlorhydrat in einem halben Liter ganz trockenen Äthers in

einer dunklen, weithalsigen Flasche, deren dicht schliefsender Stopfen Gaseinleitungsrohr bis zum Boden des Gefäfses und Chlorcalciumrohr trug. Es wurde danach unter Abkühlung mit Kältemischung und häufigem, kräftigem Umschütteln ein lebhafter Strom gutgetrockneten Ammoniakgases eingeleitet, das einer Bombe entnommen war. Das Pulver färbte sich anfänglich grün und wurde im Laufe der Operation allmählich bräunlichviolett. Ich unterbrach das Einleiten, sobald Ammoniakgas längere Zeit unverbraucht aus dem Apparat austrat, nach etwa $^3/_4$ Stunden. Die hellteefarbene Lösung wurde schnell vom Salmiak abfiltriert, ein wenig frisch getrockneter Blutkohle zugesetzt und sofort im lebhaft siedenden Wasserbade unter beständigem Umschwenken des geräumigen Kolbens konzentriert. Nach dem Einengen bis auf 200 ccm wurde in einen kleineren Kolben von der Tierkohle abfiltriert und abermals in der gleichen Weise so lange konzentriert, bis plötzlich an der Gefäfswandung bräunliche Kristalle sich auszuscheiden begannen. Man entfernte augenblicklich die noch siedende Lösung vom Wasserbade, versah den Kolben mit Stopfen und Chlorcalciumrohr und kühlte etwa fünf Minuten lang auf -20^0 ab. Nun kristallisierte schnell das bräunliche Rohprodukt in Form voluminöser, warzenförmiger Nadelaggregate zumeist an der Gefäfswandung aus. Ich vereinigte mit einem Glasspatel das an der Wandung auskristallisierte vor dem Filtrieren mit den übrigen Anteilen, wobei das ausgeschiedene Produkt stets von Äther bedeckt war und tunlichst wenig mit der Luft in Berührung kam. Hierauf wurde schnell abgesaugt, ohne erst auszuwaschen auf Ton einige Augenblicke abgepreſst und sofort wieder zum Umkristallisieren in ca. 100 ccm trockenen Äthers aufgelöst, unbekümmert um geringe Mengen schon polymerisierter und daher unlöslich gewordener Anteile. Man konzentrierte unter Zusatz von völlig trockener Blutkohle wiederum unter beständigem Umschwenken so lange, bis eben die Substanz im siedenden Äther sich auszuscheiden begann, also auf etwa 20—30 ccm, filtrierte von der Tierkohle und dem ungelösten Anteil ab und kühlte die hellteefarbene Lösung abermals längere Zeit stark. Es trat eine schöne Kristallisation, bestehend aus strohgelben, zu Rosetten vereinigten Nädelchen, einer chlorfreien analysenreinen Substanz ein.

Es gelang auch, das Rohprodukt aus Benzol umzukristallisieren, jedoch liegt der Siedepunkt dieses Lösungsmittels in Anbetracht des niedrigen Zersetzungspunktes des Chinondiimins zu hoch. Durch Ausfällen mit Gasolin konnte man die Ausbeute an Diimin zwar erheblich steigern, riskierte aber dabei ein Explodieren dieser unreiner ausfal-

lenden Portionen gleich nach der Isolierung; letzteres gilt auch von dem oben beschriebenen, zunächst erhaltenen rohen Chinondiimin, das wir gleich umkristallisierten und erst so beständig machten. Bei einigen rohen Portionen gelang es, die Ausbeute vor ihrer explosiven Zersetzung zu bestimmen. Sie belief sich auf etwa 40—45 % der Theorie. Aus 5 g angewandten Chlorhydrats konnte man aber nur ca. 0,5—0,6 g des reinen Präparates erhalten.

Analysen: $C_6H_6N_2$

Berechnet: C 67,83 % H 5,71 % N 26,46 %

0,2015 g angewandte Substanz gaben 0,4991 g CO_2.
0,1064 g H_2O.

0,1293 g „ „ „ 0,3207 g CO_2.
0,0667 g H_2O.

0,1128 g „ „ „ 27,0 ccm N (12°; 712,5 mm).

Gefunden: C 67,55 % H 5,91 % N 26,61 %
67,64 % 5,77 %

Die Eigenschaften der Substanz liefsen schon darauf schliefsen, dafs man es hier wirklich mit dem monomolekularen Diimin zu tun hatte. Eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode erbrachten die Gewifsheit. Fünf in Äther ausgeführte Bestimmungen zeigten sehr erhebliche Differenzen, da die in Pillen eingeführte zersetzliche Substanz sich zu langsam auflöste; immerhin ergaben diese Untersuchungen einen Mittelwert von 100,8. Weit geeigneter erwies sich gereinigtes Aceton aus der Bisulfitverbindung, worin das Chinondiimin spielend löslich ist.

Ebullioskopische Bestimmungen in Aceton:

k-Aceton 14,65 g; 0,0635 g Substanz: c 0,071°.
„ 13,45 g; 0,0727 g Substanz: c 0,078°.

Molekül $C_6H_6N_2$ Berechnet: M 106,14.
Gefunden: M 106,1; 101,7.

Eigenschaften des Chinondiimins.

Chinondiimin ist ein gut kristallisierender Körper. Seine Kristalle besitzen strohgelbe Farbe, aber nur unter Äther, so lange sie nicht mit Luft in Berührung gelangten; sie bilden anscheinend monokline Prismen mit basischer Endfläche. Die Substanz ist leidlich beständig und verpufft im reinen Zustande niemals bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen färbt sie sich nach der Isolierung augenblicklich ockerähnlich, wird dann bald rotbraun und verwandelt sich schon nach wenigen Tagen in schwarzgrüne, ätherunlösliche, hochmolekulare Produkte.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Dunkelfärbung zwischen 50—60°. Beim plötzlichen Erwärmen im Wasserbade verpufft sie und entwickelt alkalisch reagierende, rote Dämpfe; dabei tritt Geruch nach Ammoniak und Blausäure auf und es hinterbleibt eine schwarze spröde Masse. Betupft man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, so explodiert sie heftig.

Das Chinondiimin besitzt einen zwar schwachen, aber eigentümlichen chinonähnlichen Geruch und reizt ebenso wie sein Chlorhydrat die Schleimhaut zum Niefsen. Mit Ätherdampf ist es spurenweise flüchtig, wie ein dünner, brauner Beschlag der Wandungen des Kühlrohrs beim Konzentrieren seiner Lösungen zeigt. Verdünnte Lösungen färben die Haut schwarzgrün, konzentrierte ganz schwarz. Diese Färbungen verschwinden beim Betupfen mit starken Reduktionsmitteln. Äther, Gasolin, Ligroin und Benzol bilden in der Kälte ganz beständige Lösungen, ohne dafs dabei anfangs eine Veränderung der Substanz zu bemerken wäre. Chloroform löst Chinondiimin leicht, Essigäther beträchtlich in der Kälte, leichter in der Wärme, Benzol leicht bei Siedetemperatur, recht schwer in der Kälte. Das Imin verschmiert aber in den zuletzt angegebenen Lösungsmitteln ziemlich leicht. Auch in Aceton, sonst dem geeignetsten Lösungsmittel, erleidet es bald Veränderung.

Wasser, Äthyl- und Methylalkohol lösen zwar das Diimin spielend leicht, jedoch tritt hierbei eine tiefgreifende Umwandlung ein, worauf wir im folgenden eingehend zurückkommen. Verdünnte Mineralsäuren lösen das Chinondiimin mit schwach rötlichbrauner Farbe und entwickeln beim Erwärmen Chinon. Ammoniak bewirkt, wenn auch langsamer, ähnliche Veränderungen wie Wasser.

Platinchlorid wird durch eine frisch bereitete, wässrige Lösung des Imins sofort reduziert. Ätherische Lösungen geben mit ätherischer Pikrinsäure ein grasgrünes, pulvriges Pikrat. Beim Erwärmen schmilzt diese Verbindung, um gleich darauf zu verpuffen. Ähnlich fällt ätherische Chlorgoldlösung ein schwarzgrünes Pulver, das aber nicht eingehender untersucht wurde.

Quecksilberchloriddoppelverbindung.

Versetzt man ätherisches Chinondiimin mit einer Auflösung von Sublimat im gleichen Lösungsmittel, so fallen sofort graugrüne Flocken aus, welche bald pulvrig werden. Diese Substanz ist nach dem Filtrieren und Waschen mit trockenem Äther in der Kälte luftbeständig, verpufft aber beim Erwärmen unter Sublimation des Queck-

silberchlorids und Polymerisation des freigewordenen Imins zu einer kohligen Masse. In der erhaltenen Fällung liegt eine Quecksilberchloriddoppelverbindung des Diimins vor, welche für ein Molekül des letzteren zwei Moleküle Sublimat enthält. Da diese Verbindung sich nicht umkristallisieren läfst und nur eine geringe Menge derselben zur Verfügung stand, fiel die Halogenbestimmung etwas ungenau, aber doch eindeutig aus.

Analyse: $C_6H_6N_2 . 2HgCl_2$.

Angewandte Substanz 0,0366 g.

Berechnet:	Cl	21,78 %
Gefunden:	AgCl	0,0311 g
„	Cl	21,01 %

Indaminbildung.

Versetzt man eine in der oben angegebenen Weise hergestellte Lösung von Chinondiimoniumchlorid in verdünnter Schwefelsäure mit einer wässrigen Auflösung von Dimethylanilinchlorhydrat, so entsteht augenblicklich eine prachtvolle Blaufärbung. Die Indaminreaktion ist sehr empfindlich und noch in gröfster Verdünnung zu beobachten, verschwindet aber nach einiger Zeit. Will man mit der Base selbst die Farbstoffbildung ausführen, so wird die ätherische Lösung mit einem Tropfen Dimethylanilin versetzt, das Gemisch der farblosen Chlorhydrate mittels ätherischer Salzsäure gefällt und dann mit einem Tropfen Wasser versetzt. Momentan entsteht nach dem Wasserzusatz eine intensive Blaufärbung. Gibt man zu Chinoniminlösungen solche von Phenol, Kresol etc., so findet Bildung von Indoanilinen statt. Die eintretende Rotfärbung schlägt beim Alkalischmachen in tiefes Blau um.

Additionsvermögen des Chinondiimins.

a) Addition von Wasserstoff.

Trägt man in kalte, nicht zu verdünnte salzsaure Zinnchlorürlösung, 2 g gepulvertes und gesiebtes Diimoniumchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln ein, so entsteht sofort eine klare Lösung, welche ein Zinndoppelsalz des entstandenen p-Phenylendiamins teilweise ausscheidet. Man verdünnt sehr stark mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und konzentriert die Lösung im Vakuum. Sie gibt an Äther nichts ab, enthält also kein Hydrochinon. Beim Eindampfen zur Trockne hinterbleibt p-Phenylendiaminchlorhydrat

1,9 g, also in quantitativer Ausbeute als bräunliche Kristallmasse, das Produkt wird aus Salzsäure umkristallisiert und durch Behandeln mit Soda und Ausäthern die freie Base gewonnen. Eine analytische Untersuchung derselben ergab nur spurenweise Verunreinigung durch Chlor. Zur sicheren Identifizierung wird das Phenylendiamin mittelst Natriumhypochlorit in das wohlcharakterisierte Chinondichlordiimin übergeführt.

b) Addition von schwefliger Säure und von Benzolsulfinsäure.

Rührt man eine eiskalte Lösung von 2 g Chinondiimoniumchlorid in 30 ccm Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,13) ein in konzentrierte Natriumsulfitlösung, welche 35 g Na_2SO_3 enthält, so entsteht nach und nach ein dünner Brei feiner Kristalle, deren Ausbeute etwa 1 g betrug. Diese zeigen ganz die Eigenschaften der von Erdmann beschriebenen p-Phenylendiaminmonosulfosäure, insbesondere die charakteristische zwiebelrote Färbung mit Eisenchlorid. Auch der Kristallwassergehalt der erhaltenen Säure stimmt ganz genau ($2H_2O$). Dagegen differierte der Stickstoffgehalt der entwässerten Substanz um 1,75 % der Theorie. Der Grund dieser Differenz liefs sich erklären, als bei verschiedenen Versuchen, dieselbe Sulfosäure zu erhalten bei zu langsamem Arbeiten in überwiegender Menge eine andere Säure erhalten wurde, welche nur halb so viel Stickstoff enthielt. Sie stimmte in ihren Reaktionen überein mit der 4-Aminophenol-2-Sulfosäure, welche R. Schmitt und P. Bennewitz[1]) aus Chinonmonochlorimin und Natriumbisulfit erhalten hatten, zeigte wie diese violette Färbung mit Eisenchlorid, Schwerlöslichkeit in Wasser, Reduktion von Silbernitrat, Unschmelzbarkeit etc. Die analytische Untersuchung bestätigte, dafs man in diesem Falle p-Aminophenolsulfosäure erhalten hatte.

A) Paraphenylendiaminsulfosäure: $C_6H_9N_2O_3S$ (entwässert) = 188.
Berechnet: N 14,89 % $2H_2O$ 16,07 %.

I. Angewandte Substanz 0,1991 g
Gefunden: 23,8 ccm N (14°, 711 mm).

II. Angewandte Substanz 0,2419 g
Bei 100° konstant 0,2051 g
Gefunden: 0,0368 g H_2O.
Gefunden: I. N 13,14 % II. H_2O 15,21 %.

B) Paraaminophenolsulfosäure: $C_6H_8O_4N_2S$ = 189 (entwässert).
Berechnet: N 7,42 % S 16,84 $^3/_4H_2O$ 6,67 %.

1) Schmitt, Bennewitz, Journ. pr. Chem. (2) 8, 31; D.R.P. Nr. 81621.

Angewandte Substanzen:

I. 0,1570 g gaben 10,9 ccm N (10,5°, 711 mm).

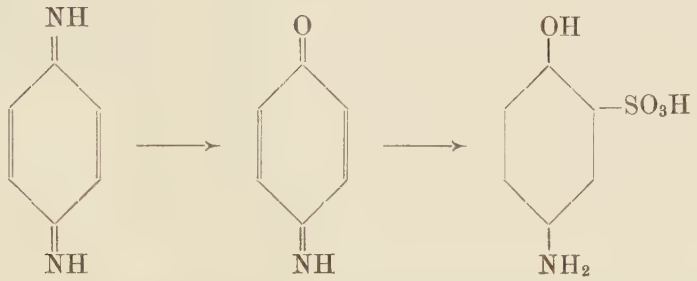
II. 0,1968 g „ 0,2372 g $BaSO_4$.

III. 0,3067 g konstant bei 100° wogen 0,2732 g, enthielten also 0,0195 g H_2O.

IV. 0,1374 g konstant bei 100° wogen 0,1283 g, enthielten also 0,091 g H_2O.

Gefunden: I. N 7,75 % II. S 16,55 %
III. H_2O 6,66 % IV. H_2O 6,62 %.

Bei diesem anscheinend langsamer verlaufenden Additionsprozefs wird vermutlich ein Teil des Diimins durch partielle Hydrolyse intermediär in das Monimin verwandelt und dann erst schweflige Säure addiert.



Auch die nach O. Hinsberg für chinoide Körper charakteristische Addition von Benzolsulfinsäure konnte nachgewiesen werden. Trägt man 1 g fein gepulvertes Diimoniumchlorid unter Umschütteln auf einmal ein in eine Lösung von 3 g Benzolsulfinsäure mit 2 g Eisessig in 150 ccm Wasser, so erfolgt sogleich Lösung und es beginnt nach und nach eine reichliche Ausscheidung hellbrauner Flocken, die man in Chloroform aufnimmt. Die getrocknete Lösung wird mit wenig Ligroin versetzt, die zuerst eintretende Fällung brauner Flocken abfiltriert und die nunmehr goldgelbe Flüssigkeit mit viel Ligroin ausgefällt. Man erhält so in gleicher Weise wie O. Hinsberg das Reaktionsprodukt als tiefgelbes Pulver. So dargestelltes Diaminodiphenylsulfon schmolz zwischen 110—115°, während Hinsberg für Präparate seiner Darstellung den Schmelzpunkt bei etwa 115° angibt.

Hydrolyse des Chinondiimins.

Das Imin zerfällt, wie bereits oben kurz unter seinen Reaktionen erwähnt wurde, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in

Chinon und Ammoniak. So leicht diese glatte Reaktion im Reagensglase zu beobachten ist, läfst sie sich doch wegen auftretender Nebenreaktionen mit gröfseren Mengen nicht schön ausführen, da man tiefgefärbte Lösungen erhält. Zur Ausführung der Hydrolyse eignet sich Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 besonders gut. Man erwärmt Portionen von je 0,3 g Chlorhydrat mit 30 ccm dieser Säure im Wasserbad eben so lange, bis die anfangs absolut farblose Lösung rein gelb geworden, kühlt darauf sofort ab und nimmt das Chinon mit Äther auf. Die wässrige Lösung soll nach dem Ausäthern wieder farblos sein. Sie enthält das abgespaltene Ammoniak. Das Chinon gewinnt man durch Verdampfen des Äthers und Umkristallisieren aus Ligroin; es wird ohne Schwierigkeit als solches identifiziert.

Die Chinonbildung wurde bei zahlreichen Präparaten des Chinondiimoniumchlorids mit meist etwas zu hohem Chlorgehalt untersucht (siehe oben). Das aus ihnen erhaltene Rohprodukt war daher stets durch einen geringen, wechselnden Gehalt an Chlorchinon verunreinigt. So gaben beispielsweise:

I. 0,2617 g rohes Chinon 0,0086 g AgCl.
II. 0,1423 g „ „ 0,0039 g AgCl.
Entsprechend: I. Cl 0,81 % II. 0,68 %

Polymerisation des Chinondiimins.

a) Verhalten in wässriger Lösung.

Beim Übergiefsen mit viel Wasser löste sich Chinondiimin mit hellgelber Farbe auf. Schon nach wenigen Augenblicken färbte sich die Lösung jedoch bräunlich, dann lebhaft rotbraun und begann bald braunschwarze Flocken auszuscheiden. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich am Boden des Gefäfses ein Niederschlag reichlich abgesetzt, die Flüssigkeit war nur noch schwach bräunlich gefärbt und enthielt keine Spur mehr von Imin. Die Abscheidung war quantitativ; man erhielt aus 0,2 g Diimin wieder 0,2 g, aus 0,5 g 0,5 g Umwandlungsprodukt. Die abgeschiedene Substanz zeigte im wesentlichen Übereinstimmung mit dem von Bandrowski durch Oxydation von p-Phenylendiamin in wässriger Lösung erhaltenen Tetraaminodiphenyl-p-Azophenylen. Die folgende Tabelle vergleicht beide Verbindungen hinsichtlich der von E. v. Bandrowski herrührenden und noch einiger neuer Reaktionen.

In mehreren Fällen fand die Umwandlung des Chinondiimins in wässriger Lösung nicht wie oben beschrieben in weniger denn Tagesfrist statt, sondern erforderte die drei- bis fünffache Zeit. Geringe Unterschiede im Grade der Reinheit der Base dürften dies verschiedenartige Verhalten verursacht haben. Da Chinondiimin unscharf schmilzt, war ein sicherer Beweis für diese Annahme jedoch nicht zu erbringen.

Substanz von Bandrowski		Umwandlungsprodukt des Diimins
Schmelzpunkt	230—231° (B)	Beginnt bei 180° zu erweichen, schmilzt bis 230° unter Zersetzung
Verdünnte Mineralsäuren	In der Kälte gelbbraune, in der Hitze blaurote Lösung	In der Kälte gelbbraune, beim Kochen rote Lösung
Nitrobenzol und Anilin	In der Hitze mit intensiv roter Farbe leicht löslich, kalt viel schwerer. Gut auskristallisierend	Mit gleicher Farbe löslich, die Solventien halten in der Kälte mehr gelöst
Bichromat und Schwefelsäure	Starke Chinonbildung	Starke Chinonbildung
Alkohol	In der Wärme mit braunroter Farbe löslich	Ebenso, mit etwas weniger reiner Farbe

Die weitgehende Übereinstimmung machte es wahrscheinlich, dafs man es in beiden Fällen mit einem Polymerisationsprodukt des Diimins zu tun hatte. Leider erwiesen sich beide Substanzen doch als nicht ganz identisch. Mehrere Stickstoffbestimmungen zeigten, dafs das Diimin bei der erfolgten Umwandlung einen Teil seines Stickstoffgehaltes einbüfste. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache enthielt das Filtrat des Niederschlags stets Ammoniak. Eine annähernde titrimetrische Bestimmung desselben deutete auf einen Stickstoffverlust von etwa drei Prozent.

Anscheinend die gleiche Veränderung wie in Wasser erleidet das Chinondiimin in konzentriertem Ammoniak; in letzterem Lösungsmittel löste sich die Base gleichfalls leicht auf; danach traten die gleichen Farbenerscheinungen ein wie in Wasser und nach einigen Tagen hatte sich unter Aufhellung der Lösung die Substanz polymerisiert.

Analysen von Umwandlungsprodukten erhalten in wässriger und ammoniakalischer Lösung:

Analysen: $(C_6H_6N_2)x = 106{,}14$.

Berechnet: C 67,83 % H 5,71 % N 26,46 %.

I. 0,1873 g Substanz gaben 0,4623 g CO_2.
0,0902 g H_2O.

II. 0,1677 g „ „ 34,0 ccm N (14°, 717 mm).

III. 0,0863 g „ „ 18,4 ccm N (17°, 722 mm).

IV. 0,0429 g polym. in NH_3: 8,6 ccm N (19,5°, 721 mm).

Gefunden: I. C 67,32 % H 5,39 % II. N 22,48 %
III. N 23,48 % IV. N 21,78 %.

Das eben wiederholt genannte Oxydationsprodukt von Bandrowski versuchte dieser Forscher vergeblich wegen seiner zu geringen Löslichkeit in den üblichen Solventien zu reinigen. Die Reinigung dieser hochmolekularen Substanz gelingt durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Anilin. Besonders aus letzterem, worin es sich mit tiefblutroter Farbe löst, erhält man das Tetraaminodiphenyl-p-Azophenylen in Form prächtiger, käfergrüner Kristalle vom Schmelzpunkt 238—238,5°, während Bandrowski für seine Produkte 230—231° angibt. E. Erdmann fand seiner jüngst erschienenen Arbeit zufolge den Schmelzpunkt nicht gereinigter Präparate der Bandrowskischen Base zwischen 242—243°.

b) Verhalten in alkoholischer Lösung.

Wie in Wasser, so erfährt auch in Äthyl- und Methylalkohol das Chinondiimin Veränderung durch Polymerisation. Kleine Portionen reinen Diimins wurden in 5—10 ccm absoluten Alkohols gelöst, wobei augenblicklich tiefgefärbte, bromrote Lösungen entstanden; bereits nach drei Stunden war in denselben Chinondiimin nicht mehr nachweisbar. Man gab nach dieser Zeit etwa das 20—30fache Volum trockenen Äthers zu, worauf eine geringe Menge schwarzer Flocken ausfiel (I), während die Hauptmenge in Lösung blieb. Das Alkohol-Äthergemisch wurde danach im Vakuum zur Trockne gedampft; als Rückstand hinterblieb eine spröde, glänzende, schwarzgrüne Masse. Deren Hauptmenge wurde nach dem Pulvern von ca. 150 ccm Benzol nach längerem Auskochen mit braungelber Farbe in Lösung gebracht. Ein schwarzer Rückstand hinterblieb in geringer Menge (II). Die filtrierte und abgekühlte Lösung schied beim Versetzen mit dem 5—10fachen Volum Gasolin sogleich Aggregate feiner, rostbrauner Nadeln aus. Nach dem Ausfällen dieses schön kristallisierenden Körpers (III) enthielt die Lösung noch in geringer Menge eine

Substanz, welche beim Eindampfen in schönen, ziegelroten Kriställchen erhalten wurde.

Die Base war mithin durch Alkohol in mindestens vier Umwandlungsprodukte übergegangen:

I. eine schwarze, ätherunlösliche, alkohollösliche Substanz;

II. eine Alkohol-Ätherlösliche, Benzol unlösliche, gleichfalls von schwarzer Farbe;

III. als Hauptportion ein in Alkohol, Äther und Benzol lösliches Produkt, das durch Gasolin gefällt wird, gut kristallisiert und rostbraun gefärbt ist;

IV. einen in allen genannten Lösungsmitteln löslichen Körper in geringer Menge, rotgelb, gut kristallisierend.

Leider waren die Schwierigkeiten der Materialbeschaffung zu grofs und daher die vier angeführten Substanzen nicht in wünschenswerter Menge vorhanden. Nur Produkt III konnte genau untersucht und analysiert, vom Körper II wenigstens einige interessante Eigenschaften festgestellt werden.

Die Substanz III schmolz roh bei ca. 210°; nach abermaligem Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Gasolin wurde ihre Farbe etwas heller, der Schmelzpunkt stieg auf 230°. Man erhält die Substanz aus diesem Lösungsmittel in braunroten Nadeln mit blauem Flächenschimmer vom Schmelzpunkt 235°. Die Substanz war basischer Natur; sie wird von Salzsäure spielend mit gelbroter Farbe gelöst und gibt beim Erwärmen kein Chinon. Platinchlorid fällt aus salzsaurer Lösung ein Platinat, das in feinen granatroten Nadeln mit blauem Reflex kristallisiert. Alkohol, Essigäther und Benzol sind geeignete Lösungsmittel; aus den beiden letzteren wird der Körper durch Gasolin kristallisiert und vollständig wieder ausgefällt.

Abgesehen vom Schmelzpunkt weist er keine Ähnlichkeit mit dem Polymerisationsprodukt Bandrowskis auf. Auch ist seine Zusammensetzung verglichen mit dem Chinondiimin erheblich verändert, wie folgende Analysen zeigen:

Analyse: $C_6H_6N_2$.

Berechnet: C 67,83 % H 5,71 % N 26,46 %.

I. Produkt vom Schmelzpunkt 230°.

0,0325 g Substanz gaben 7,95 ccm N (22°, 718 mm).
0,0819 g „ „ 0,2075 g CO_2 0,0450 g H_2O.

Gefunden: C 69,10 % H 6,14 % N 26,14 %.

II. Aus Essigäther umkristallisiert
0,0695 g Substanz gaben 16,1 ccm N (23°, 717 mm).
Gefunden: N 24,59 %.

III. Reinste Portion vom Schmelzpunkt 235°
0,0811 g Substanz gaben 0,2100 g CO_2, 0,0446 g H_2O.
Gefunden: C 70,63 % H 6,15 %.

Die vom Produkt II erhaltene Quantität reichte gerade für einige Reaktionen hin — selbst von Fraktion III, der Hauptportion des Gemisches, standen für alle Untersuchungen und Analyseu im ganzen nur 0,5 g zur Verfügung. — Diese Substanz zeigte ohne die geringste Abweichung alle in der obigen Tabelle angegebenen Reaktionen des Bandrowski'schen Körpers. Sie löste sich in Anilin und Nitrobenzol mit tiefroter Farbe, gab beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure eine kirschrote Lösung und entwickelte mit Bichromat und Schwefelsäure Chinon. Es ist leider wegen des Substanzmangels unmöglich gewesen, auch analytisch die Identität nachzuweisen.

Polymerisation beim Aufbewahren.

Läfst man reines Chinondiimin an der Luft stehen oder bewahrt es im Vakuum vor Licht geschützt auf, so erleidet es im Verlauf von wenigen Tagen eine vollständige Änderung. Die im ersten Augenblick strohgelbe Substanz färbt sich dabei rotbraun, dann schwarzbraun, endlich schwarzgrün mit schwachem metallischen Glanz. Die Gefäfswandungen beschlagen sich wegen der Flüchtigkeit des Diimins braun. Die Untersuchung ergab, dafs auch hier aus Chinondiimin in eine ganze Anzahl verschiedener Umwandlungsprodukte überging. Wasser, Alkohol und Äther lösten von einer im Vakuum polymerisierten Portion immer nur Teile mit brauner Farbe auf. Mit verdünnter Schwefelsäure bildete sich in der Kälte rotgelbe, in der Wärme etwas rotstichigere Lösung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure entwickelten Chinon. Die Substanz schmolz unscharf zwischen 90—95°.

Die Stickstoffbestimmung einer an der Luft umgewandelten Base ergab einen Stickstoffverlust von 1,26 %.

Analyse: $(C_6H_6N_2)x$.
Angewandte Substanz: 0,0764 g. N 17,4 ccm (12°, 709 mm).
Gefunden: N 25,20 %.
Berechnet: N 26,46 %.

Stickstoffbestimmung einer im Vakuum polymerisierten Portion:
Angewandte Substanz: 0,0482 g N 11,6 ccm (22°, 722 mm).
Gefunden: N 25,87 %.
Berechnet: N 26,46 %.

Versuche zur Darstellung von Chlorhydraten der Chinonmonimine.

Die Methode der Reduktion des Chlordiimins mittelst ätherischer Salzsäure, welche bei der Diiminoverbindung zu guten Resultaten führte, wurde auch auf das Chinonmonochlorimin angewandt.

5 g Chinonmonochlorimin wurden in etwa 200 ccm ganz trockenen, alkoholfreien Äthers gelöst (das Monochlorimin ist darin bedeutend leichter löslich wie das Dichlordiimin) und unter Umschütteln mit trockener ätherischer Salzsäure (2,58 g HCl) versetzt. Der schnell ausfallende Brei orangegelber Flocken wurde in einer Wasserstoffatmosphäre im Filtrierapparat von Beckmann und Paul abgesaugt und mit viel Äther I gewaschen; es war nur auf diesem Wege möglich, die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit tunlichst auszuschliefsen. Trotzdem wurde während der nur wenige Minuten dauernden Operation das anfänglich reingelbe Präparat mifsfarben, obschon es noch von trockenem Äther bedeckt war, und nahm eine graugelbe Farbe an. Das nur wenige Sekunden beanspruchende Verbringen des Reaktionsproduktes in den Exsikkator genügte schon, um oberflächliche Violettfärbung zu bewirken. Die Ausbeute betrug etwa 4 g. Nach dem Trocknen im Exsikkator stellte die Substanz ein graues, fast weifses Pulver dar und zeigte folgende Reaktionen: Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 löste spielend mit schwach violetter Farbe. Beim Erwärmen trat starker Chinongeruch auf.

Dimethylanilinchlorhydrat bewirkte in einer schwefelsauren Lösung lebhafte Blaufärbung (Indaminbildung).

Beim Erwärmen im Wasserbade verpuffte die Substanz unter reichlicher Entwicklung von Salzsäurenebeln und Hinterlassung einer kohligen Masse.

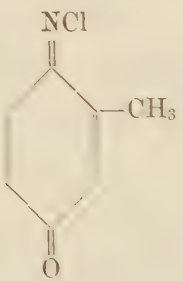
Eine Probe, in Äther suspendiert, gab beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas eine rotbraune Lösung, welche die Haut braun färbte und beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lebhaft Chinon entwickelte. Es gelang trotzdem nicht, aus dem erhaltenen Salz in gleicher Weise wie das Chinondiimin auch Chinonmonimin herzustellen.

Eine ganze Reihe von Wiederholungen des eben beschriebenen Versuches führten leider zu keinem besseren Resultat, auch dann

nicht, wenn man nur die Hälfte der theoretischen Menge Chlorwasserstoffs zur Reaktion brachte oder die Wirkung des bei dem Reduktionsvorgang in Freiheit gesetzten Chlors durch Zugabe des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Amylen unschädlich zu machen versuchte. Die Produkte verschiedener Darstellungen wurden auf ihren Halogengehalt geprüft und ergaben im Mindestfalle ein Plus von einigen Prozent Chlor, meistens erheblich mehr. Ich erhielt z. B. statt berechneter 24,74 % deren 27,74 %, 32,42 %, 32,02 % und selbst 35,44 %.

Wie es bei der einen Untersuchung nicht gelang, aus dem beschriebenen Chlorhydrat Chinonmonimin herzustellen, so ergaben auch andere Versuche in dieser Richtung ein negatives Resultat. Man erhielt wiederholt dunkle, amorphe Polymerisationsprodukte, welche aber nicht die Zusammensetzung des Monimins besafsen und 5—10 % Halogen enthielten. Dagegen fand ich bei einem dieser Versuche in erheblicher Menge das dem Chinonmonoimoniumchlorid isomere Chloraminophenol in Äther gelöst vor.

Da also das einfachste Chinonmonimin auf dem beschriebenen Wege nicht dargestellt werden konnte, wurden noch Versuche mit einem kernsubstituierten Chinonchlorimin angestellt in der Hoffnung, dafs dann der Eintritt von Halogen im aromatischen Kern unterbleiben könne. Als Ausgangsmaterial diente Methylchinonchlorimin·

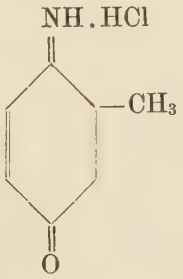


Letzteres wurde nach dem Verfahren von Städel und Kolb[1]) bereitet. Thymol wurde mittels Phosphorpentoxyd durch Erwärmen in m-Kresol übergeführt, letzteres in das Gemisch der o- und p-Nitroverbindung verwandelt und nach dem Entfernen der Ätherverbindung durch Wasserdampfdestillation das p-Nitrometakresol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure übergeführt in p-Aminometakresolchlorhydrat. Letzteres lieferte nach der weiter oben beschriebenen Methode mit

1) Ann. 259, S. 218.

berechnetem Natriumhypochlorit in guter Ausbeute Methylchinonchlorimin. 2 g des Aminsalzes in saurer Lösung wurden eingerührt in eine aus 1,8 g Kaliumpermanganat und 11,7 ccm konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) hergestellte Natriumhypochloritlösung. Die Ausbeute an Methylchinonchlorimin belief sich auf 1,6 g. Es kristallisierte aus Alkohol (70 %) in prachtvollen goldgelben Prismen vom Schmelzpunkt 75°.

Verschiedene kleine Portionen dieses Chlorimins wurden der Einwirkung ätherischer Salzsäure unterzogen und zwar gelangten für 1 Molekül Chlorimin 2 Moleküle HCl, in anderen Fällen nur die Hälfte der theoretischen Menge, also 1 Molekül HCl, zur Reaktion. Man erhielt orangegelbe Flocken, deren Aussehen ganz den bei der Reduktion von Chinonmonochlorimin erhaltenen glich. Die erhaltene Substanz zeigte auch die gleiche grofse Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit, verfärbte sich beim Trocknen und bildete zuletzt ein gelblichgraues Pulver. Die Lösung desselben in verdünnter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,12) gab zwar die Indaminreaktion mit Dimethylanilinchlorhydrat, aber beim Erwärmen niemals reines Chinon, vielmehr machte sich bei letzterer Behandlung ein stechender Geruch von chloriertem Chinon bemerkbar. Halogenbestimmungen verschiedener Präparate zeigten einen viel zu grofsen Gehalt an Chlor an. Für die Formel des erwarteten



berechnen sich 22,54 % Cl. Statt dessen enthielten die Substanzen 29,53 % und selbst 32,26 % Cl.

Curriculum vitae.

Ich, Eugen Arthur Mayer, bin in Frankfurt a. M. am 19. Februar 1882 als Sohn des Fabrikbesitzers Jakob D. Mayer geboren. Ich besuchte das Kgl. Kaiser-Friedrichs-Gymnasium zu Frankfurt a. M. und widmete mich nach Ostern 1900 dort bestandener Reifeprüfung dem Studium der Chemie. Ich studierte zwei Semester an der Universität Heidelberg, dann vom Sommer 1901 an acht Semester an der Universität München, vornehmlich in dem dortigen Laboratorium des Geheimen Rates Dr. Ritter A. v. Baeyer. Nach Bestehen des Verbandsexamens Ostern 1902 und der Ergänzungsprüfung Pfingsten 1903 begann ich in der organischen Abteilung des Laboratoriums unter Leitung von Herrn Professor Dr. Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in meiner Dissertation „Über Chinondiimin“ niedergelegt wurden.